



**ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
**TARTU STATE UNIVERSITY**

# **РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

## **ORGANIC REACTIVITY**

**ТОМ X VOL.**

**ВЫП. 1 (35) ISSUE**

**Апрель 1973 April**

**ТАРТУ ★ TARTU**

**ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
**TARTU STATE UNIVERSITT**

**РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

**ORGANIC REACTIVITY**

**ТОМ X VOL.**

**ВЫП. 1 (35) ISSUE**

**Апрель 1973 April**

**ТАРТУ ★ TARTU**



Л.С. Рейшахрит, Л.Т. Картузова, Поляро- графическое восстановление дезоксибензоина. I. Изу- чение паразамещенных в водно-этанольных средах.....	11
Л.Г. Ш од е, М.Ф. С о р о к и н, В.Н. С т о к о з е н- к о, Г.Н. С и н и ц ы н а, Основность некоторых алифатических N-(2,3-эпоксипропил)аминов.....	17
В.В. С и н ё в, О.Ф. Г и н з б у р г, Об изокинетичес- ком соотношении в ряду триарилкарбокатионов.....	23
В.В. С и н ё в, Об изокинетическом соотношении в серии карбокатионов трифенилметанового ряда.....	31
В.В. С и н ё в, Г.К. С е м е н о в а, Изучение кинетики образования триарилкарбинолов в смешанных водно- -органических растворителях.....	43
А.П. З а р а й с к и й, О.И. К а ч у р и н, Факторы пар- циальных скоростей сульфирования некоторых моно-за- мещенных бензола в системе серная кислота - нитро- бензол.....	57
Л.А. И г н а т о в а, Т.И. О в е ч к и н а, Б. В. У н- к о в с к и й, Исследование кинетики метилирования замещенных 5,6-дигидро-2-тиоурацилов.....	73
Л.М. Л и т в и н е н к о, Н.Г. Б р а т ч и к о в а, Ю.А. Ш а р а н и н, Р.С. П о п о в а, А.Ф. П о - п о в, Электронная проводимость сложноэфирной группировки в эфирах п-аминобензойной кислоты.....	85
А.Ф. П о п о в, Р.С. П о п о в а, Л.М. Л и т в и н е н- к о, Н.И. М о г и л а, В.А. С е л и щ е в, А.А. Я к о в е ц, Влияние строения некоторых амино- производных дифениламина на их основность и ИК-спек- тры.....	95
П.Я. Т а л ь т с, Ю.Л. Х а л д н а, Кондуктометрический метод исследования протонизации электронейтральных органических оснований в водных растворах минераль-	



- ных кислот. УШ. Ацетон, бензол, 1,2-дихлорэтан.....107
- Л.П. Пивоваревич, Л.А. Кутуля, Д.Н. Су-  
ров, С.В. Цукерман, В.Ф. Лаврушин,  
Протонакцепторная способность гетероароматических  
метилкетонов при образовании Н-комплексов с фенолом.119
- В.Я. Файн, Н.Н. Кувшинова, О влиянии природы  
растворителя на положение максимумов поглощения  
производных антрахинонов.....129
- И.Ф. Тупицын, Н.Н. Зацепина, А.В. Киро-  
ва, Ю.Л. Каминский, А.Г. Иваненко,  
Изучение электронных взаимодействий в замещенных  
бензолах и их азотосодержащих гетероаналогах мето-  
дом изотопного обмена водорода..... 143
- М.М. Карельсон, Д.Л. Халдна, В.А. Пальм,  
Зависимость эквивалентных электропроводностей ком-  
плексов протона с оксониевыми основаниями от их мо-  
лекулярных размеров..... 163
- Л.М. Литвиненко, А.Ф. Попов, Ж.П. Гель-  
бина, Е.В. Кириллов, Влияние структуры  
реагентов на скорость взаимодействия алифатических  
аминов с  $\alpha$ -бромкетонами..... 175
- И.В. Шпанько, Г.Д. Тицкий, Л.М. Литви-  
ненко, М.А. Еремеев, Совместное влияние  
заместителей в реакции ацилирования ароилбромидом  
первичных ариламинов. Перекрестная корреляция...187
- С. Труувяля, А. Туулметс, Кинетика  
реакций бензофена и пинаколина с замещенными  
магнийдифенилами (резюме, статья на англ. яз.).....221
- В.А. Пальм, В.М. Нуммерт, Т.О. Прусса,  
М.М. Карельсон, И.А. Коппель, Об  
электростатической составляющей полярного влияния  
заряженных заместителей и природе первичного со-  
левого эффекта.....223
- В.А. Пальм, Т.О. Прусса, В.М. Нуммерт,

И.В. Т а л ь в и к, Изучение кинетики гидролиза бензоатов. IУ. Закономерности полярного влияния заместителей в алкильной части.....	243
Е.Ю. Б е л я е в, Л.И. К о т л я р, Строение, свойства и превращения амидов и эфиров IУ. Кинетика и механизм гидролиза п-толуолсульфо-п-толуидида в разбавленной серной кислоте.....	269
Б.Л. В о р о б ь е в, А.Л. Ш а п и р о, Т.Е. Ж е с к о, Исследование влияния растворителя на реакционную способность системы окись пропилена-галоидные соли. I. Кинетика реакций окиси пропилена (ОП) с галоидными солями четвертичных аммониевых оснований и щелочных металлов в водных растворах.....	275
Б.Л. В о р о б ь е в, А.Л. Ш а п и р о, Исследование влияния растворителя на реакционную способность системы окись пропилена-галоидные соли. 2. Кинетика реакций окиси пропилена (ОП) с галоидными солями в смесях вода-диоксан и вода-ацетон.....	283
Б.Л. В о р о б ь е в, А.Л. Ш а п и р о, Исследование влияния растворителя на реакционную способность системы окись пропилена-галоидные соли. 3. Кинетика реакций окиси пропилена (ОП) с галоидными солями в водно-спиртовых средах.....	291
Т.Е. Ж е с к о, Г.Н.М и ш е н к о в а, В.С.М о щ е н - к о, И.С. Л ю б о в с к и й, А.Л. Ш а п и р о, Кинетика и механизм гидролиза окиси пропилена под давлением углекислого газа.....	299
М.И. К а р е л ь с о н, В.А. П а л ь м, Ю.Л. Х а л д - н а, Дифференциально-кондуктометрическое исследование комплексообразования нитрозамещенных бензола с протоном в водных растворах серной кислоты...	307
М.И. К а р е л ь с о н, В.А. П а л ь м, Ю.Л. Х а л д - н а, Дифференциально-кондуктометрическое исследование Гамметовского индикатора 2,4-динитроанилина.....	323

# CONTENTS

pp.  
(Summaries)

L.S. Re i s h a k h r i t, L.T. K a r t u z o - v a, Polarographic Reduction of Desoxyben- zoin and Its Derivatives. I Study of p-Sub- stituted Compounds in Water-Ethanol Media.....	16
L.G. S h o d e, M.F. S o r o k i n, V.N. S t o - k o z e n k o, G.N. S i n i t s y n a, Basi- city of Some Aliphatic N-(2,3-epoxypropyl) Amines .....	22
V.V. S i n e v, O.F. G i n z b u r g, On the Iso- kinetic Relationship in the Series of Triaryl- carbocations .....	29
V.V. S i n e v, On the Isokinetic Relationship in the Series of the Triphenylmethyl Cation Deri- vatives .....	42
V.V. S i n e v, G.K. S e m e n o v a, The Kinetic Investigation of the Triarylcarbinol Forma- tion Process in the Mixed Water-Organic Sol- vents .....	55
A.P. Z a r a i s k y, O.I. K a c h u r i n, Par- tial Rate Factors in Sulfonation of Some Mo- nosubstituted Benzenes in $H_2SO_4$ - $PhNO_2$ System...	72
L.A. I g n a t o v a, G.L. O v e t c h k i n a, B.V. U n k o v s k y, Kinetic Study on Methy- lation of Some Substituted 5,6-Dihydro-2-Thio- uracils .....	83
L.M. L i t v i n e n k o, M.G. B r a t c h i k o - v a, Y.A. S h a r a n i n, R.S. P o p o v a, A.F. P o p o v, Attenuation Factor for Ester Group in Esters of p-Aminobenzoic Acid .....	93

- A.F. Popov, R.S. Popova, L.M. Litvinenko, N.I. Moghila, V.A. Selistchev, A.A. Yakovets, Influence of Structure of Some Amino Derivatives of Diphenyl Amine upon Their Basicity and IR Spectra .....106
- P. Talts, Ü. Haldna, Basicity Studies of Organic Compounds by Conductometric Method. VIII. The Protonation of Acetone, Benzene and 1,2-Dichloroethane .....118
- L.P. Pivovarevich, L.A. Kutulya, Y.N. Surov, S.V. Zukerman, V. F. Lavrushin, Proton-acceptor Capacity of Some Heteroaromatic Methyl Ketones at Formation of H-complexes with Phenol.....128
- V.Ya. Fain and N.N. Kuvshinova, On the Influence of the Solvents Nature on the Position of Maximum Absorption of Anthraquinone Derivatives .....141
- I.F. Tupitsyn, N.N. Zatssepina, A.V. Kirova, Yu.L. Kaminsky, A.G. Ivanenko, On Electronic Interactions in Polysubstituted Benzenes and Their Heteroanalogues Studied by Hydrogen Isotopic Exchange Method .....162
- M.M. Karelson, Ü.L. Haldna, V.A. Palm, Relationship between Equivalent Conductivity of Complexes of Proton with Oxonium Bases and Their Molecular Size .....172
- L.M. Litvinenko, A.F. Popov, Z.P. Ghelbina, E.V. Kirillov, The Influence of the Reagent Structure upon the Rate of Interaction between Aliphatic Amines and  $\alpha$ -Bromoketones .....185

- I.V. Shpanko, G.D. Tit'sky, L.M. Litvinenko, M.A. Yere-meyev, Combined Influence of Substituents in Acylation of Primary Amines with Aroyl Bromides. Multiple Correlation. .... 203
- S. Truuvälja, A. Tuulmets, Kinetics of the Reaction of Benzophenone and Pinacolone with Substituted Phenylmagnesium ..... 205
- V.A. Palm, V.M. Nummert, T.O. Püssa, M.M. Karelsón, I.A. Koppel, On Electrostatic Contribution to Polar Effects of Charged Substituents and Nature of Primary Salt Effect .....239
- V.A. Palm, T.O. Püssa, V.M. Nummert, I.V. Talvik, The Investigation of Kinetics of Hydrolysis of Benzoates. IV. Polar Effects of Substituents in Alkyl Part.....264
- E. Y. Belayev, L.I. Kotlar, Structure, Properties, and Transformation of Amides and Esters. IV Kinetics and Mechanism of Hydrolysis of p-Toluene-sulpho-p-toluidine in Diluted Sulphuric Acid.....274
- B.L. Vorobyov, A.L. Shapiro, T.E. Zhesko, Investigation of Solvent Effects on Reactivity of System of Propylene Oxide and Halogen Salts. 1. Kinetics of Reactions of Propylene Oxide (PO) with Quaternary Ammonium and Alkaline Metal Halogenides in Aqueous Solutions. ....281
- B.L. Vorobyov, A.L. Shapiro, Investigation of Solvent Effects on Reactivity of System of Propylene Oxide and Halogen Salts. 2. Kinetics of Reactions of Propy-



lene Oxide (PO) with Halogen Salts in Various Water-Alcohol Mixtures .....	290
B.L. V o r o b y o v, A.L. S h a p i r o, Investigation of Solvent Effects on Reactivity of System of Propylene Oxide and Halogen Salts. 3. Kinetics of Reactions of Propylene Oxide (PO) with Halogen Salts in Various Water-Alcohol Mixtures .....	298
T.E. Z h e s k o, G.N. M i s h e n k o v a, V.S. M o s h e n k o, G.S. L u b o v s k y, A.L. S h a p i r o, Kinetics and Mechanism of Propylene Oxide Hydrolysis Under the Pressure of CO <sub>2</sub> . I. Kinetics of Propylene Carbonate Synthesis.....	306
M.M. K a r e l s o n, V.A. P a l m, Ü.L. H a l d n a, Investigation of Complexing of Nitrosubstituted Benzenes with Proton in Aqueous Solutions of Sulfuric Acid by Differential Conductometry .....	321
M.M. K a r e l s o n, V. P a l m, Ü. H a l d n a, Differential-Conductometric Investigation of Hammett Indicator 2,4-Dinitroaniline .....	330

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДЕЗОКСИБЕНЗОИНА  
I. ИЗУЧЕНИЕ ПАРАЗАМЕЩЕННЫХ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ СРЕДАХ

Л.С.Рейшахрит, Л.Т.Картузова  
Ленинградский государственный университет  
кафедра электрохимии  
Ленинград, 199004, Средний проспект 41-43

Поступило 30 ноября 1972 г.

В работе определены потенциалы полуволн ( $E_{1/2}$ ) восстановления дезоксибензоина и его паразамещенных. Измерения проводились в водно-этанольных растворах на фоне 0,25 н.  $LiClO_4$ .

Установлено, что в процессе восстановления принимают участие два электрона, причем наблюдается замедленное присоединение первого электрона.

Показано, что влияние заместителей в пара положениях описывается с помощью корреляционного уравнения:

$$E_{1/2} = E_{1/2}^0 + \rho\sigma$$

Изучение электровосстановления кислородсодержащих соединений представляет значительный интерес [1,2].

Дезоксибензоины, имеющие заместители различной природы в положении 4, полярографически не изучались.

В настоящей работе было изучено полярографическое восстановление дезоксибензоина (ДОБ), 4-бром-дезоксибензоина (4 - Br - ДОБ), 4-хлор-дезоксибензоина (4-Cl-ДОБ), 4-метил-дезоксибензоина (4-С<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-ДОБ) и 4-окси-дезоксибензоина (4-ОСН<sub>3</sub>-ДОБ) на ртутном капельном электроде (РКЭ) в водноэтанольных растворах.



## Экспериментальная часть

Все исследуемые соединения, синтезированные по стандартным методикам, очищались перекристаллизацией до постоянства температур, значения которых соответствовали литературным данным.

В качестве фона применялся 0,25 н раствор  $\text{LiClO}_4$ , который предварительно трижды перекристаллизовывался. Этанол дважды перегонялся. Характеристика капилляра РКЭ: в 0,25 н растворе  $\text{LiClO}_4$  при потенциале РКЭ, равном -1,6 в, была:  $t = 1,0,1$  сек,  $m = 10,02$  мг/сек. Вторым электродом служил каломельный с насыщенным раствором KCl.

Объем исследуемого раствора составлял 10 мл.

Все измерения проводились в термостатированной ячейке типа /3/, основная серия измерений проводилась при 25°C и высоте ртутного столба ( $h$ ) равной 450 мм.

Концентрация изученных соединений (деполяризаторов) составляли (1,5 - 10,3)  $10^{-4}$  м/л.

Полярограммы регистрировались на электронном полярографе  $\text{ЛР} - 7$ ; снимались как интегральные, так и дифференциальные полярограммы.

## Результаты и их обсуждение

Все изученные соединения восстанавливаются на РКЭ в водно-этанольных растворах, давая одну волну. Значения потенциалов полуволн ( $E_{1/2}$ ) смещаются к более отрицательным величинам с ростом концентрации деполяризатора. Так, при изменении концентрации деполяризатора от  $1,5 \cdot 10^{-4}$  м/л до  $10,5 \cdot 10^{-4}$  м/л в водно-этанольном растворе (50% этанола) на фоне 0,25 н  $\text{LiClO}_4$  значения  $E_{1/2}$  оказались смещенными на 10-40 мВ (см. таблицу).

Таблица

Значения  $-E_{I/2}$  в 50% этаноле

Соедин. Конц. деполяриз.	ДОБ	4 - В <sub>2</sub> -ДОБ	4-Cl-ДОБ	4-CH <sub>3</sub> -ДОБ	4-OCH <sub>3</sub> -ДОБ
$1,5 \cdot 10^{-4}$ м/л	1,635	1,595	1,608	1,736	1,772
$10,5 \cdot 10^{-4}$ м/л	1,748	1,612	1,611	1,748	1,791

Аналогичное изменение величин  $E_{I/2}$  депполяризаторов с ростом концентрации последних наблюдается в растворах с содержанием этанола 70% и 90%.

С ростом температуры величины  $E_{I/2}$  сдвигаются к более положительным значениям потенциала на 0,002 в/градус.

Все это позволяет считать процесс восстановления всех изученных веществ на РКЭ в водно-этанольных растворах необратимым.

Предельный ток ( $i_d$ ) восстановления всех изученных депполяризаторов лимитируется диффузией молекул к РКЭ. Подтверждением этого являются прямопропорциональные зависимости величины ( $i_d$ ): а) от корня квадратного из высоты ртутного столба ( $h$ ), причем прямая проходит через начало координат; б) от температуры ( $i_d$  увеличивается в 1,13 раза при возрастании температуры на  $10^0$ ).

Кроме того, наблюдается прямая пропорциональность между  $i_d$  и концентрацией депполяризаторов, что может быть использовано для количественного определения последних.

Кулонометрическим методом [4] были определены количества электронов ( $\bar{z}$ ), принимающих участие в процессе восстановления депполяризатора на РКЭ.

Расчет величин  $\bar{z}$  проводился по уравнению

$$\chi = \frac{I_d}{C_0} K : 222 \cdot 10^{-3} \cdot v$$

взятому из цитируемой статьи, где  $I_d$ ,  $C_0$ ,  $v$  - соответственно: величина предельного тока в первоначальный момент электролиза, концентрация деполаризатора в растворе, объем электролита в электролизёре,  $K$  -- константа, определяемая как котангенс угла наклона прямой в координатах  $I_d \frac{I_d}{C_0} - t$  (время).

Значения  $\chi$ , определенные кулонометрически, оказались равным двум и хорошо совпали с величинами, рассчитанными по уравнению Ильковича.

Анализ полученных полярограмм показывает, что происходит поэтапное восстановление деполаризатора.

Применяя уравнение для катодного процесса /5/ был рассчитан угол наклона  $\varphi - \lg \frac{I}{I_{1/2}}$  кривых, который оказался равным  $120 \pm 10$  мв. Это позволяет считать присоединение первого электрона замедленной стадией в процессе восстановления деполаризатора на РКЭ.

Была проведена корреляция значений  $E_{I/2}$  полученных деполаризаторов с константами заместителя  $\sigma_p$  в соответствии с уравнением Хаммета. Значения  $\sigma_p$  были взяты из /6,7/; величины  $\rho_D$  и  $\chi$  - коэффициент корреляции - были рассчитаны по методу наименьших квадратов /7/.

Из полученных данных, представленных на рисунке, следует, что значения  $E_{I/2}$  восстановления для ДОБ и его парапроизводных хорошо коррелируются с хамметовскими константами заместителей; с возрастанием электрофильного характера заместителя величина  $E_{I/2}$  смещается к более положительным значениям, знак константы  $\rho_D$  положителен. Это позволяет считать, что потенциал-определяющая стадия восстановления исследуемых соединений на РКЭ имеет нуклеофильный характер.

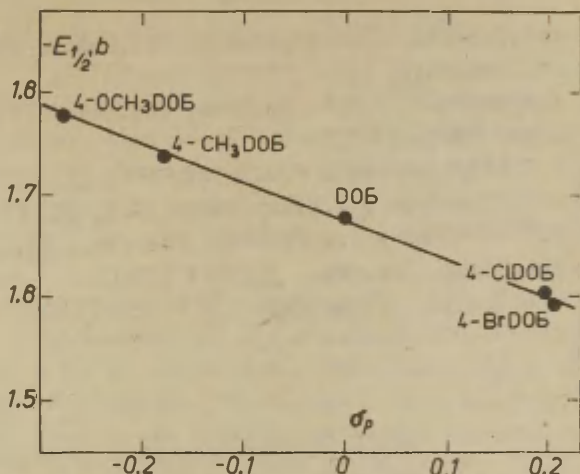
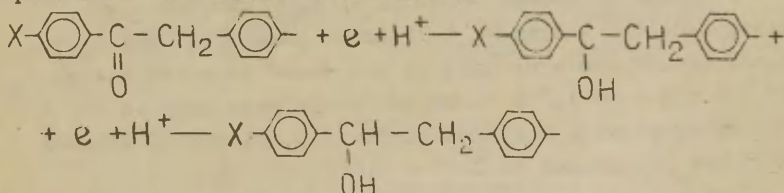


Рис. Зависимость величин  $E_{1/2}$  восстановления ДОБ и его парапроизводных от константы заместителя уравнения Хаммета.

Концентрация веществ =  $2,9 \cdot 10^{-4}$  м/л, фон = 0,25 н,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\beta_1 = 0,352$ ,  $\gamma = 992$  в 50% этаноле.

Хорошая корреляция, в свою очередь, может служить подтверждением однотипности механизма реакции восстановления всех исследуемых соединений.

На основании проведенного исследования, по-видимому, можно считать, что восстановление всех деполаризаторов протекает в соответствии со схемой:



Анализ полученных экспериментальных данных (см. также рис.) позволяет считать, что введение в молекулу ДОБ в качестве заместителей  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  облегчает восстановление  $>\text{C}=\text{O}$  группы, с введением заместителей  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{OCH}_3$  несколько затрудняет процесс восстановления.

## Л и т е р а т у р а

1. Ю.М.Каргин, В.З.Кондранина и Р.Т.Софин, Изв.АН СССР, сер.хим.наук, 1264 (1970).
2. Ю.М.Каргин и В.З.Кондранина, Изв. АН СССР, сер.хим. наук, 1968 (1970).
3. С.Г.Майрановский и Ф.С.Титов, МАХ, 15, 121 (1960).
4. А.Г.Стромберг и Т.М.Маркачева, ИФХ, 28, 67 (1954).
5. М.В.Симанова и А.Л.Ротинян, Усп.хим., 33, 734 (1965).
6. В.А.Пальм, Усп.хим., 30, 1069 (1961).
7. H.H. Zaffe, Chem. Rev, 53, 491 (1953)

Polarographic Reduction of Desoxybenzoin and  
Its Derivatives. I Study of p-Substituted  
Compounds in Water-Ethanol Media

L.S. Reishakhrit, L.T. Kartuzova

Chair of Electrochemistry, Leningrad State  
University, Leningrad

Received November 11, 1972.

## S u m m a r y

The half-wave potentials,  $E_{1/2}$ , of the reduction of desoxybenzoin, 4-bromo-, 4-chloro-, 4-methyl-, and 4-oxy-desoxybenzoin were determined and found to cover the range of - 1.595 to + 1.791 V. Measurements were carried out in the water-ethanol mixtures of 50, 70, and 90% of ethanol with the background of 0.25 N  $\text{LiClO}_4$ .

It has been established that two electrons take part in the reduction mechanism and shown that substituent effects resulting from the p-substituent can be described with the linear correlation equation,  $E_{1/2} = E_{1/2}^0 + \rho\sigma$



ОСНОВНОСТЬ НЕКОТОРЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ  $\searrow$ -(2,3-ЭПОКСИПРОПИЛ)АМИНОВ

Л.Г.Шодэ, М.Ф.Сорокин, В.Н.Стокозенко, Г.Н.Синицына  
 Московский химико-технологический институт им.Д.И.Менделеева  
 Миусская пл., д.9

Поступило 11 декабря 1972 г.

Потенциометрическим методом определена основность некоторых алифатических  $\searrow$ -(2,3-эпоксипропил)аминов в воде и этаноле. По результатам определения  $pK_a$  в воде вычислена индукционная постоянная 2,3-эпоксипропильной группы. Установлена удовлетворительная корреляция между  $pK_a$  глицидиламинов и суммой индукционных констант заместителей ( $\sum \sigma^*$ ) в этаноле.

Ранее /1/ мы исследовали влияние третичной аминогруппы на реакцию алкилглицидиламинов  $R_n \searrow (CH_2 \underset{O}{\text{CH}} - CH_2)_{3-n}$  с фенолами. Для оценки эффективности внутримолекулярного катализа была определена основность ряда алифатических моно- и ди-(2,3-эпоксипропил)аминов в протогенных растворителях (вода, этанол). Литературных данных по основности аминоксидных соединений не имеется.

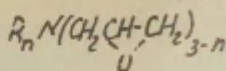
Определение основности проводили потенциометрическим методом по методикам, описанным в /2,3/. Полученные значения  $pK_a$  в водном растворе низших  $\searrow$ -(2,3-эпоксипропил)-аминов приведены в табл. I. По этим данным, с помощью уравнения Холла /4/

$$pK_a(H_2O) = -3,3 \sum \sigma^* + 9,61,$$

мы рассчитали  $\sigma^*$  для 2,3-эпоксипропильной группы  $CH_2 - \underset{O}{\text{CH}} - CH_2$ , которая оказалась равной  $+0,49 \pm 0,02$ . Результаты определения  $pK_a$  II эпоксиаминов в безводном этаноле представлены в таблице I.

Таблица I

Основность глицидиламинов  
в этаноле



№ соединения	R	n	Число расчетных точек	pK <sub>a</sub>	Σσ*	pK <sub>a</sub> ± 0,03 в воде
I	CH <sub>3</sub>	2	14	6,28±0,03	0,49	8,00
II	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2	24	6,81±0,01	0,29	8,73
III	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	2	21	6,54±0,02	0,26	8,73
IV	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	2	18	6,54±0,02	0,23	
V	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	2	14	6,55±0,03	0,23	
VI	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	2	14	6,55±0,03	0,23	
VII	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1	24	5,32±0,02	0,85	
VIII	втор-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1	21	5,29±0,02	0,770	
IX	трет-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	1	18	5,30±0,03	0,68	
X	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> -	1	23	4,35±0,02	1,16	
XI	$\begin{array}{c} \diagup CH_2-CH_2 \diagdown \\   \\ O \\   \\ CH_2-CH_2 \end{array}$	1	19	4,53±0,02	1,16	
XII	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2	26	8,33±0,01	-0,3	10,65

По найденным величинам pK<sub>a</sub> и σ\* для CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub> группы методом наименьших квадратов рассчитано  $\rho^* = -2,53 \pm 0,12$   
 $pK_a^0 = 7,54 \pm 0,03$  и выявлена корреляционная зависимость между pK<sub>a</sub> = Σσ\* (рис.1). Корреляционная зависимость для алифатических N-(2,3-эпоксипропил)аминов удовлетворительна (r = 0,981, S = 0,243).

Найденное нами значение ρ\* для аминоэпоксидов хорошо совпадает с полученными значениями в серии аминоэфиров (ρ\* = -2,40) /3/ и аминокетонов (ρ\* = -2,50) /5/, что



еще раз подтверждает независимость в этом случае величины  $\rho^*$  от особенностей структуры амина. Приведенные результаты показывают, что введение в амин одной 2,3-эпоксипривильной группы вызывает снижение основности примерно на 1,8 единиц  $pK_a$ , ослабляющей основности эффект второй 2,3-эпоксипривильной группы выражается в  $\approx 1,2$  ед  $pK_a$ .

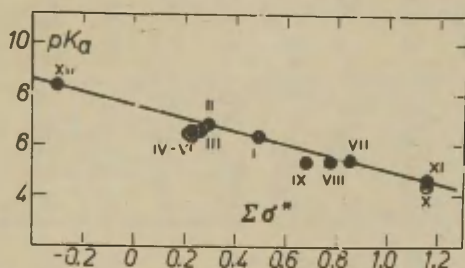


Рис. 1. Зависимость  $pK_a$  глицидиламинов  $R_1N(CH_2CH-CH_2)_{n-1}$  от суммы индукционных констант заместителей ( $\Sigma\sigma^*$ ).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аминоэпоксиды II-VI синтезированы нами ранее [6], соединения I получали по методике [7]. Синтез соединений VII-XI проводили по методике [8]. Характеристики продуктов, очищенных двукратной перегонкой, представлены в таблице 2. В качестве титранта использовали 0,1 н раствор  $HClO_4$ , который готовили растворением рассчитанного количества 57%  $HClO_4$  в воде и спирте. Титр определяли по дифенилгуанидину ( $T_{пл} = 148^\circ C$ ). Растворители очищали по известным методам.

Измерения: Для потенциометрического титрования был использован потенциометр pH-340 со стеклянным электродом ЭСЛ-4П-05 и хлорсеребряным электродом, заполненным насыщенным раствором KCl в метаноле.

## Свойства некоторых аминокзпоксидов

Таблица 2

№ соеди- нения	Т <sub>кип.</sub> (Р в мм)	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Найдено, %			Формула	Вычислено, %		
				С	Н	N		С	Н	N
I	$\frac{42,5}{45}$	-	I,4I82	-	-	I2,83	$C_5H_{II}^N O$	59,40	IO,96	I2,97
II	$\frac{74,5-75}{48}$	0,8868	I,4370	64,90	II,42	II,07	$C_7H_{I5}^N O$	65,II	II,62	IO,87
III	$\frac{87-90}{20}$	0,8650	I,4368	68,63	I2,I2	9,03	$C_9H_{I9}^N O$	68,78	I2,IO	8,92
IV	$\frac{IO3-IO6}{II}$	0,86IO	I,44I6	7I,02	I2,3I	7,45	$C_{II}H_{23}^N O$	7I,30	I2,50	7,55
V	$\frac{II2-II4}{2}$	0,8630	I,4475	74,8I	I2,87	5,79	$C_{I5}H_{3I}^N O$	74,70	I2,96	5,8I
VI	$\frac{I75-I80}{2}$	0,86II	I,458I	76,58	I3,23	4,66	$C_{I9}H_{39}^N O$	76,50	I3,I8	4,69
VII	$\frac{90-93}{I}$	0,9839	I,4590	64,90	IO,I3	7,50	$C_{IO}H_{I9}^N O_2$	64,84	IO,33	7,58
VIII	$\frac{85-89}{2}$	0,98IO	I,4578	64,97	IO,40	7,57	$C_{IO}H_{I9}^N O_2$	64,84	IO,33	7,58
IX	$\frac{II0-III}{2}$	I,0005	I,4640	63,69	IO,2I	7,57	$C_{IO}H_{I9}^N O_2$	64,84	IO,33	7,58
X	$\frac{83-84}{I}$	I,020	I,4698	62,90	8,92	8,85	$C_9H_{I5}^N O_2$	63,90	8,87	8,28
XI	$\frac{95-97}{I2}$	I,049	I,4700	58,80	9,40	9,60	$C_7H_{I3}^N O_2$	58,72	9,I5	9,77

### Литература

1. М.Ф.Сорокин, Л.Н.Финякин, Л.Г.Шодэ, В.Н.Стокозенко, "Кинетика и катализ", XIII, № I, 94 (1972).
2. Р.И.Кругликова, С.В.Васильев, Л.А.Кундрякова, Г.Р.Калинина, ЖОХ, 38, № 9, 1961 (1968).
3. Т.И.Рулева, С.В.Богатков, Е.М.Черкасова, Т.А.Антонова, ЖОХ, 37, 66 (1967).
4. М.К. Hall, J. Am.Chem.Soc 79, 5441 (1957).
5. С.В.Богатков, С.В.Ивченко, Г.П.Черныш, Б.В.Унковский, Е.М.Черкасова, ЖОХ, 38, № 9, 1966 (1968).
6. М.Ф.Сорокин, Л.Г.Шодэ, В.Н.Стокозенко, Ж.орг.химии, 8, 922 (1972).
7. Д.М. Burness, U.O.Bayer, J.Organ.Chem, 1963, № 9, 2283.
8. Англ.пат. 772.830, 1957; С.А., 1957, I4 799C.

Basicity of Some Aliphatic N-(2,3-epoxypropyl)  
Amines

L.G. Shode, M.F. Sorokin, V.N. Stokozenko  
G.N. Sinitsyna

Moscow D.I. Mendeleev Institute of Chemical  
Technology, Moscow

Received December 12, 1972.

S u m m a r y

Basicity of some aliphatic N-(2,3-epoxypropyl) amines has been investigated in water and ethyl alcohol, potentiometric method being used.

The inductive constant value for the 2,3-epoxypropyl group has been calculated. It has been established that there is a linear relationship between the  $pK_a$  values and the sum of substituent constants (the correlation coefficient,  $r=0.981$ ) in alcohol.

ОЗ ИЗОКИНЕТИЧЕСКОМ СООТНОШЕНИИ В РЯДУ  
ТРИАРИЛКАРБОКАТИОНОВ.

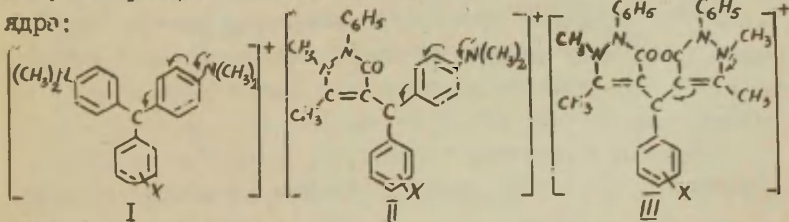
В.В.Синёв, О.Ф.Гинзбург

Ленинградский технологический институт им.Лансовега

Поступило 12 декабря 1972 г.

Проведен сравнительный анализ данных по реакционной способности сопряженно-карбониевых ионов трифенилметанового ряда, а также их производных с одним и двумя антипириновыми ядрами. Показано, что наблюдаемые различия трех сравниваемых реакционных серий связаны с различным соотношением электронной и сольватационной стабилизации карбониевого иона и это решающим фактором при этом является величина  $\delta^+$ -заряда на центральном углеродном атоме карбокатиона.

С точки зрения дальнейшего выяснения вопроса о влиянии структурных факторов и природы растворителя на реакционную способность сопряженно-карбониевых ионов весьма значительный интерес представляет сравнение закономерностей, наблюдаемых в серии карбокатионов трифенилметанового ряда (I), а также их гетероциклических аналогов, содержащих одно (II) или два (III) антипириновых ядра:



где X- заместитель.

Ранее, на основании результатов кинетического исследования процесса образования триарилкарбинолов в водном растворе:  $R^+ + OH^- \rightarrow R-OH$  уже было показано, <sup>1-5</sup> что для всех трех реакционных серий характерно наличие изокINETического соотношения (ИЗ), т.е. линейной зависимости между энтальпийной и энтропийной составляющими реакционной способности (ур.1)<sup>6-8</sup>

$$\Delta H^\ddagger = \rho \Delta S^\ddagger \quad /1/$$

Как известно, ур.1 предсказывает существование такой температуры  $\rho$ , при которой заместители в данной реакционной серии не оказывают влияния на величину свободной энергии активации  $\Delta G^\ddagger$  (ур.2):

$$\begin{aligned} \Delta G^\ddagger &= (\Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger) = (\rho - T) \Delta S^\ddagger = \\ &= \left(1 - \frac{T}{\rho}\right) \Delta H^\ddagger \quad /2/ \end{aligned}$$

Найденные в трех сравниваемых реакционных сериях (I-III) значения изокINETической температуры  $\rho$  составляют соответственно 333, 390 и 230°K. Таким образом, в первых двух реакционных сериях осуществляется энтальпийный контроль реакционной способности (ур.2 при  $T < \rho$ ), в то время как в серии III преобладающий вклад в величину свободной энергии активации вносит изменение энтропии активации (ур.2 при  $T > \rho$ ). При этом, поскольку в сериях I и II значения  $\Delta H^\ddagger$  и  $\Delta S^\ddagger$  уменьшаются с усилением электроноакцепторного характера заместителей ( $\Delta H^\ddagger < 0$ ,  $\Delta S^\ddagger < 0$ ), а в серии III наблюдается противоположный характер влияния заместителей на параметры активации ( $\Delta H^\ddagger > 0$ ,  $\Delta S^\ddagger > 0$ ), во всех трех реакционных сериях протеканию реакции моляризации способствует усиление электроноакцепторного характера заместителя, т.е. в соответствии с ур.2,  $\Delta G^\ddagger < 0$ .

Отмеченное различие серий I, II, с одной стороны, и серии III, с другой стороны, по всей вероятности, обусло-



влено различным соотношением внутренних и внешних факторов стабилизации триарилкарбокатионов.<sup>3,5,9</sup> Сравнивая структуры I - III, можно предположить, что в стабилизации карбокатионов I и II основная роль принадлежит внутреннему фактору— делокализации заряда по системе сопряжения.<sup>1,5</sup> При таком способе стабилизации протеканию реакции с гидроксильным ионом должны благоприятствовать все факторы, способствующие локализации заряда на центральном углеродном атоме. При этом энтальпия активации уменьшается и преобладает над энтропийным вкладом ( $\Delta H^\ddagger < 0$ ).<sup>10-12</sup>

Совершенно иначе обстоит дело в случае карбокатионов диантипиринового ряда. Значительное укорочение цепи сопряжения по сравнению с триарилкарбокатионами I, II, а также наличие в катионе электроноакцепторных CO-групп приводит к тому, что в стабилизации карбокатионов с двумя антипириновыми ядрами решающее значение приобретает внешний фактор— стабилизация реакционного центра, возникающая вследствие взаимодействия  $\delta^+$ -заряда центрального углеродного атома с полярными молекулами растворителя.<sup>3</sup> Наличие такого эффекта, выраженного тем сильнее, чем больше величина  $\delta^+$ -заряда на центральном углеродном атоме,<sup>9</sup> и приводит к тому, что  $\Delta H^\ddagger > 0, \Delta S^\ddagger > 0$  с преобладанием энтропийной составляющей,<sup>12</sup> поскольку в переходном состоянии имеет место десольватация реагирующих ионов вследствие взаимной нейтрализации их зарядов.<sup>13,14</sup> Следует отметить, что аналогичный характер влияния заместителей на параметры активации был обнаружен для реакции взаимодействия с гидроксидом карбониевых ионов изоиндолининового ряда ( $\mu = 245^\circ\text{K}$ ), в стабилизации которых главная роль также принадлежит внешнему фактору вследствие слабо развитой системы сопряжения.<sup>15</sup>

Таким образом, из проведенного анализа трех близких по своей природе реакционных серий следует сделать вывод о том, что независимо от того, каким путем осуществляется стабилизация карбониевого иона, реакции его с анио-



ном во всех случаях способствует локализация положительного заряда на центральном углеродном атоме. С этой точки зрения можно ожидать, что "переход" через изокINETическую температуру не будет сопровождаться инверсией влияния заместителей на реакционную способность.

Таблица

Константы скорости и параметры активации процесса  
образования триарилкарбинолов.

Ре- акц. се- рия	Пара- метр	З а м е с т и т е л ь						
		p-CH <sub>3</sub>	m-CH <sub>3</sub>	H	m-OCH <sub>3</sub>	p-Br	m-Cl	m-Br
I	$t < 60^{\circ}\text{C}$							
	$k_{20^{\circ}\text{C}}$	1.15	1.33	1.45	1.51	2.04	2.16	2.20
	$\delta\Delta H^{\ddagger}$	0.58	0.36	0.00	-0.50	-1.66	-1.89	-2.10
	$\delta\Delta S^{\ddagger}$	1.56	1.06	0.00	-1.56	-5.05	-5.79	-6.47
	$t > 60^{\circ}\text{C}$							
I	$k_{20^{\circ}\text{C}}$	262	271	298	306	318	335	351
	$\delta\Delta H^{\ddagger}$	-0.70	-0.60	0.00	+0.30	0.40	0.70	0.80
	$\delta\Delta S^{\ddagger}$	-2.0	-1.6	0.00	+0.8	1.3	2.2	2.6
II	$k_{20^{\circ}\text{C}}$	1.08	1.26	1.39	1.62	1.96	2.19	2.24
	$\delta\Delta H^{\ddagger}$	0.50	0.10	0.00	-0.50	-0.90	-1.20	-1.40
	$\delta\Delta S^{\ddagger}$	1.2	0.4	0.00	-1.4	-2.9	-3.4	-3.9
III	$k_{20^{\circ}\text{C}}$	19.6	21.4	31.5	-	42.0	44.0	60.0
	$\delta\Delta H^{\ddagger}$	-1.00	-0.25	0.00	-	0.40	0.60	1.35
	$\delta\Delta S^{\ddagger}$	-4.2	-1.6	0.00	-	2.0	2.8	5.9

Примечание: параметры активации для серии I при  $t < 60^\circ\text{C}$  рассчитаны с привлечением данных работы.<sup>I</sup>

Сделанный вывод полностью подтверждается результатами, полученными при изучении процесса образования карбинолов красителей группы малахитового зеленого (I) в области температур, лежащих выше  $\beta$ <sup>16,17</sup> (Таблица). Анализ полученных данных свидетельствует о том, что при  $T > \beta$  характер влияния заместителей на реакционную способность сохраняется, т.е.  $\Delta G^\ddagger < 0$ ,  $\rho > 0$ ,<sup>17</sup> но заместители оказывают на  $\Delta H^\ddagger$  и  $\Delta S^\ddagger$  влияние, противоположное тому, которое они оказывали при  $T < \beta$ .

Изменение характера влияния заместителей на  $\Delta H^\ddagger$  и  $\Delta S^\ddagger$ , по-видимому, обусловлено тем, что в то время как ниже  $\beta$  преобладающим является фактор внутренней стабилизации сопряженно-карбониевого иона, повышение температуры способствует увеличению вклада сольватации исходного состояния в параметры активации исследуемого процесса благодаря разрушению структуры воды под влиянием теплового движения в растворе.

Таким образом, выше изокINETической температуры данная реакционная серия ведет себя аналогично диантипириновой, в реакционной способности которой, как уже было отмечено, вклад сольватации в параметры активации является преобладающим во всем экспериментально доступном интервале температур благодаря большой величине  $\delta^+$ -заряда на центральном углеродном атоме.<sup>3</sup> К аналогичному выводу приводит анализ кинетической модели сольватации, основанной на представлении о кооперативном характере взаимодействия молекул растворителя с сольватируемой частицей.<sup>18</sup>

Таким образом, проведенный анализ трех реакционных серий свидетельствует о том, что основным фактором, определяющим реакционную способность сопряженно-карбониевых ионов, является величина  $\delta^+$ -заряда на центральном углеродном атоме карбокатиона и, независимо от типа участия растворителя в переходном состоянии, протеканию реакции моляризации способствует увеличение степени локализации положительного заряда на реакционном центре.

## Л и т е р а т у р а

1. Г.С.Идлис, О.Ф.Гинзбург, сб. "Реакц.способн.орг. соед.", Тарту, 3(3), 162(1966).
2. В.В.Синев, О.Ф.Гинзбург, Э.И.Квят, ЖОХ, 38, 112(1968).
3. В.В.Синев, Канд.диссертация, Ленинград, 1966.
4. В.В.Синев, Э.П.Шепель, О.Ф.Гинзбург, ЖОХ, 6, 1908(1970).
5. Э.П.Шепель, Канд.диссертация, Ленинград, 1970.
6. J.E.Leffler, E.Grunwald, Rates and Equilibria of Organic Reactions, Wiley, N.Y.-London, 1963.
7. В.А.Палым, Основы количественной теории органических реакций, изд. "Химия" Л., 1967.
8. O.Ekner, Belg.Chem.Ind., 33(4), 343(1968).
9. Д.Бетел, В.Голд, Карбониевые ионы, изд. "Мир" М., 169(1970).
10. С.Глессстон, К.Лейдлер, Г.Эйринг, Теория абсолютных скоростей, изд. ИЛ, М., (1948).
11. L.G.Nepler, Symposium on LFE-correlations, Reprints of Papers, Durham, 6(1964).
12. M.J.S.Dewar, Symposium on LFE-correlations, Durham, 1964.
13. К.Лейдлер, Кинетика органических реакций, изд. "Мир" М., 169(1970).
14. A.A.Frost, R.G.Pearson, Kinetics and Mechanism, Wiley, N.Y.-London, 1961.
15. Н.Д.Виноградова, Канд.диссертация, Ленинград, 1971.
16. В.В.Синев, О.Ф.Гинзбург, ЖОХ, Письмо в Редакцию, 8, 2444(1972).
17. В.В.Синев, Реакц. способн. орг. соед. 10, № 1(35), 31(1973).
18. Г.И.Лихтенштейн, ЖОХ, 44, 1913(1970).

On the Isokinetic Relationship in the  
Group of Triarylc carbocations

V.V. Sinev, O.F. Ginzburg

Leningrad Lensoviet Institute of  
Technology, Leningrad

Received December 12, 1972.

S u m m a r y

The results of the kinetic study of the carbinol base formation process in the three groups of triarylmethane dyes (I, II, III) are compared. 1,2,4

As it has already been shown in the previous papers, existence of the isokinetic relationship (Eqs.(I),(2)) is characteristic for all the reaction series under consideration. Also, it has been stated in those works that, while the series I, II are being governed by the enthalpy changes (the isokinetic temperatures are 333°K and 390°K, respectively), the reaction series III is entropy-controlled ( $\beta$  is equal to 230°K). As in the series I, II both the  $\Delta H^\ddagger$  and the  $\Delta S^\ddagger$  values are decreased by electron-withdrawing substituents ( $\delta \Delta H^\ddagger < 0$ ,  $\delta \Delta S^\ddagger < 0$ ), whereas in the reaction series III opposite character of the substituent effects on the  $\Delta H^\ddagger$  and  $\Delta S^\ddagger$ -values takes place ( $\delta \Delta H^\ddagger > 0$ ,  $\delta \Delta S^\ddagger > 0$ ), in all three cases the reaction of carbinol bases formation is favoured by electron-withdrawing substituents, i.e.  $\delta \Delta G^\ddagger < 0$  (Eq.(2)) and the Hammett  $\rho$ -value remains positive.

In our previous works<sup>2-5</sup> it has been shown that such a character of the substituent effects on reactivity of the three groups of conjugated carbonium ions can be explained by the governing role of the internal stabilization factor (delocalization of the positive charge by means of the conjugated system) in the groups I, II, and by the main role of

the solvation stabilization of the carbonium ion charge in the diantipyrylphenylmethane group (III). Thus, it has been shown that, irrespective of the type of solvent participation in carbonium ion stabilization, the carbinol bases formation process is favoured by localization of the carbonium ion charge on the central carbon atom. Therefore, inversion of the substituent effects upon reactivity of triarylmethyl cations on "transition" of the isokinetic temperature seemed to be improbable.

Such a conclusion has been proved by the kinetic data obtained for the Malachite Green derivatives (I) at the temperature range above 60°C (See Table). As it can be seen at  $T > \beta$ , both the  $\Delta H^\ddagger$  and  $\Delta S^\ddagger$  values are increased by electron-withdrawing substituents, the change of the latter prevailing in the net  $\delta\Delta G^\ddagger$ . Thus, at  $T > \beta$  this reaction series becomes similar to the diantipyrylphenylmethane group (III):  $\delta\Delta H^\ddagger > 0$ ,  $\delta\Delta S^\ddagger > 0$  and the Hammett  $\rho$  is positive. It may be concluded that the reason of it is the increased solvation of the carbocation due to destruction of the water structure at higher temperatures.



# ОБ ИЗОКИНЕТИЧЕСКОМ СООТНОШЕНИИ В СЕРИИ КАРБОКАТИОНОВ ТРИФЕНИЛМЕТАНОВОГО РЯДА.

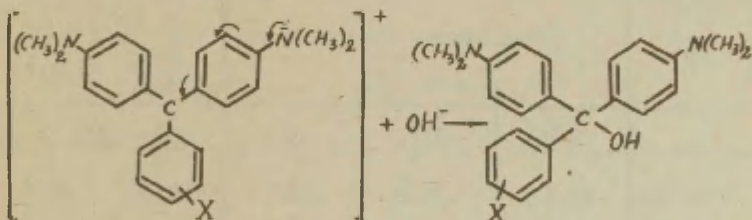
В.В. Синёв

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступило 12 декабря 1972 г.

Изучена кинетика образования карбинольных оснований красителей группы малахитового зеленого в водном растворе в интервале температур 60 – 98°C. Прямыми экспериментальными измерениями подтверждено наличие в данной реакционной серии изокинетического соотношения с величиной изокинетической температуры 333°K. Показано отсутствие инверсии влияния заместителей на реакционную способность при "переходе"  $\beta$  : при  $t > \beta$   $\Delta G^\ddagger < 0$ , ( $\rho > 0$ ).

Продолжая исследование вопроса о влиянии структурных факторов на реакционную способность сопряженно-карбониевых ионов, мы изучили кинетику образования карбинольных оснований красителей группы малахитового зеленого в воде в интервале температур 60 – 98°C:



где X: *p*-CH<sub>3</sub>, *m*-CH<sub>3</sub>, H, *m*-OCH<sub>3</sub>, *p*-Br, *m*-Cl, *m*-Br.

В табл. I, 2 приведены значения констант скорости,  $k_o$ ,

рассчитанные с учетом температурной зависимости молярных концентраций и экстраполированные к нулевой ионной силе.

Таблица 1.

Константы скорости и параметры активации  
реакции образования триарилкарбинолов.

№	X	Константы скорости, л/моль·сек. (Отн. погрешн. ±2%)			$\Delta H^{\ddagger \text{ж)}}$ ккал/моль	$\Delta S^{\ddagger \text{ж)}}$ э.е.	$\Delta H^{\ddagger}$ ккал/моль	$\Delta S^{\ddagger}$ э.е.
		20°	60°	98°	10 - 60°		60 - 98°	
1	п-CH <sub>3</sub>	1.15	25.3	262	+0.58	+1.56	-0.70	-2.0
2	м-CH <sub>3</sub>	1.33	25.5	271	0.36	1.06	-0.60	-1.6
3	H	1.45	25.5	295	0.00	0.00	0.00	0.00
4	м-OCH <sub>3</sub>	1.51	25.3	306	-0.50	-1.56	+0.30	+0.8
5	п-Br	2.04	26.6	318	-1.66	-5.05	0.40	1.3
6	м-Cl	2.16	25.9	335	-1.89	-5.79	0.70	2.2
7	м-Br	2.20	26.6	351	-2.10	-6.47	0.80	2.6

ж) Рассчитано с привлечением данных работы.<sup>1</sup>

Таблица 2.

Константы скорости и параметры активации  
реакции образования триарилкарбинолов.

X	Константы скорости, л/моль·сек.			$\Delta H^{\ddagger \text{жж)}}$ ккал/моль	$\Delta S^{\ddagger \text{жж)}}$ э.е.
	70°	80°	90°	60 - 98°	
м-CH <sub>3</sub>	46.5	95.5	164.5	14.50	-8.6
H	49.6	101.0	176.5	15.10	-7.0
м-Br	-	113	208	15.90	-4.4



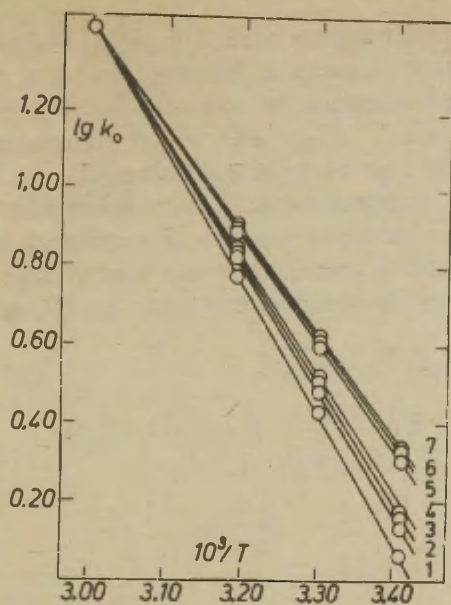


Рис. I. Температурная зависимость констант скорости образования триарилкарбинолов в интервале температур 20 – 60°C. Нумерация заместителей соответствует табл. I.

Из рассмотрения данных табл. I и рис. I следует, что при 60°C константы скорости изучаемой реакции в пределах экспериментальной погрешности ( $\pm 2\%$ ) не зависят от природы заместителя:  $k_0 = 25.8 \pm 0.5$ , л/моль·сек. Таким образом, кинетические данные, полученные при 60°C, являются прямым экспериментальным подтверждением сделанного в работе I вывода о том, что в указанной реакционной серии выполняется изокинетическое соотношение (Ур. I, 2 с величиной изокинетической температуры  $\beta$ , равной 333°K.<sup>5</sup>

$$\Delta H^\ddagger = \beta \Delta S^\ddagger \quad /1/$$

$$\begin{aligned} \Delta G^\ddagger &= \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger = (\beta - T) \Delta S^\ddagger = \\ &= \left(1 - \frac{T}{\beta}\right) \Delta H^\ddagger \quad /2/ \end{aligned}$$

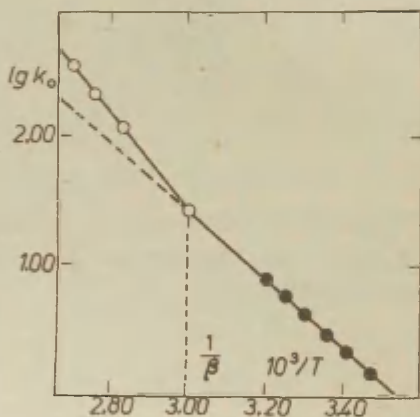


Рис. 2. Температурная зависимость константы скорости взаимодействия со щелочью м-Вг-производного маляхитового зеленого (х - данные работы I).

Дальнейший анализ полученных экспериментальных данных свидетельствует о том, что при  $T = \beta$  на Аррениусовских графиках температурной зависимости констант скорости наблюдается излом (рис. 2), появление которого сопровождается изменением характера влияния заместителей на  $\Delta H^\ddagger$  и  $\Delta S^\ddagger$  исследуемого процесса (табл. I, рис. 3). Если при  $T < \beta$   $\Delta H^\ddagger$  и  $\Delta S^\ddagger$  уменьшаются с усилением электроно-

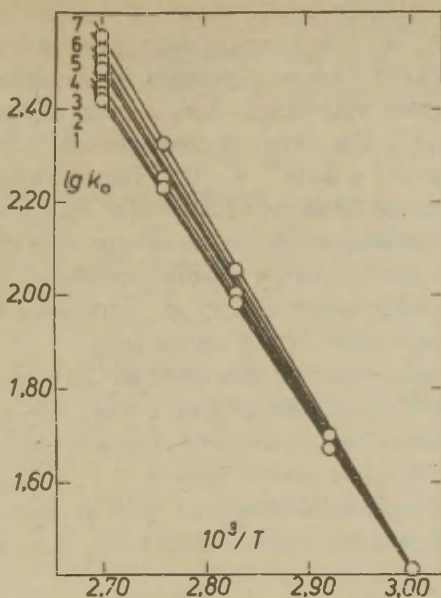


Рис.3. Температурная зависимость констант скорости образования триарилкарбинолов в интервале температур 60 - 98°C. Нумерация заместителей соответствует табл. I.

акцепторного характера заместителя ( $\delta\Delta H^\ddagger < 0$ ,

$\delta\Delta S^\ddagger < 0$ ), то при температурах выше  $\beta$  имеет место противоположный характер влияния заместителей на энтальпию и энтропию активации, т.е. в этом случае  $\delta\Delta H^\ddagger > 0$ ,  $\delta\Delta S^\ddagger > 0$  (рис.3). При этом, в соответствии с ур.2, знак  $\delta\Delta G^\ddagger$  не меняется ( $\delta\Delta G^\ddagger < 0$ ). Таким образом и при  $T > \beta$  протеканию реакции моляризации способствует усиление электроноакцепторного характера заместителей и, следовательно, при "переходе" изокинетической температуры инверсии влияния заместителей на реакционную способность триарилкарбокатионов не происходит.

Корреляционный анализ кинетических результатов, полученных при  $98^\circ\text{C}$ , свидетельствует о том, что и при  $T > \beta$  влияние заместителей на константу скорости изучаемой реакции описывается уравнением Гаммета ( $\rho = 0.21$ )—рис.4. При этом, как и следовало ожидать, знак  $\rho$  при "переходе" изокинетической температуры не изменился, т.е. и при  $T > \beta$   $\rho > 0$ .

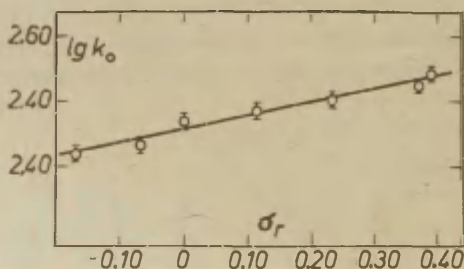


Рис.4 Влияние заместителей на константу скорости образования триарилкарбинолов при  $98^\circ\text{C}$  ( $\rho = 0.21$ ;  $r = 0.985$ ;  $s = 0.01$ ;  $s_p = 0.02$ ).

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что как выше, так и ниже изокинетической температуры про-

течению реакции образования триарилкарбинолов способствует локализация положительного заряда на центральном углеродном атоме сопряженно-карбониевого иона.

### Экспериментальная часть.

Малахитовый зеленый, а также его  $p$ - $\text{CH}_3$ -,  $m$ - $\text{CH}_3$ -,  $m$ - $\text{OCH}_3$ -,  $p$ - $\text{Br}$ -,  $m$ - $\text{Cl}$ -,  $m$ - $\text{Br}$ -производные получены окислением соответствующих лейкооснований хлоранилом в спиртовом растворе<sup>6</sup> и выделены в виде хлоридов. Физико-химические константы полученных красителей полностью соответствовали значениям, приведенным в литературе.<sup>6</sup>

Растворы красителей и едкого натра готовили на дважды дистиллированной воде, освобожденной от  $\text{CO}_2$  длительным кипячением в открытом сосуде.

Изучение кинетики образования триарилкарбинолов проводили на установке, собранной на базе спектрофотометра СФ-5 и быстродействующего самопишущего прибора Н-326. В качестве детектора был использован фотоэлектрический умножитель ФЭУ-31, питаемый от высоковольтного стабилизированного выпрямителя ВСМ.

В качестве оптической кюветы для спектрофотометрических измерений был использован стеклянный цилиндр высотой 60 мм и диаметром 18 мм (рис.5), причем световой поток пропусклся через цилиндрическую поверхность.

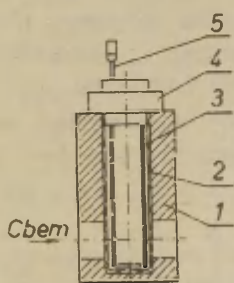


Рис.5. Кювета для спектрофотометрических измерений.  
Обозначения: 1. Термостатирующая рубашка; 2. Кювета; 3. Термистор МГ-54; 4. Пробка (фторопласт); 5. Мешалка (нержав. сталь и фторопласт)

Предварительно для всех красителей было установлено наличие прямой пропорциональности между эффективной оптической плотностью ( $D = \epsilon d \frac{I_{max}}{I}$ ) и концентрацией красителя ( $C_{кр.}$ ) во всем рабочем интервале концентраций.

Температура во время кинетических измерений поддерживалась с точностью  $\pm 0.1^\circ$  с помощью термостатирующей рубашки, через которую циркулировала вода из термостата. Контроль температуры осуществлялся микротермистором МТ-54, включенным в мостовую схему с осциллографическим индикатором нуля ИНО-3М и вводимым непосредственно в оптическую кювету (рис.5).

Методика кинетических измерений. Для проведения кинетического опыта в кювету вводили 7.0мл раствора красителя и после достижения в кювете заданной температуры туда же с помощью калиброванного шприца быстро вводили точный объем раствора щелочи (0.175мл) с последующим перемешиванием реакционной смеси. Время вливания и смешения составляло не более 1.5сек.

Изучение кинетики моляризации трифенилметановых красителей проводили в псевдомономолекулярных условиях, используя концентрации щелочи, более чем в 100 раз превышающие концентрации красителя. Бимолекулярные константы скорости рассчитывали путем деления констант псевдопервого порядка ( $k'$ ) на концентрацию щелочи. При одинаковых условиях проводили 6-8 опытов, по которым затем рассчитывали среднее значение константы скорости. Погрешность констант скорости во всех случаях не превышала  $\pm 2\%$ .

Значения плотности воды, а также параметры уравнения Дебая-Хюккеля, необходимые для учета температурной зависимости объемных концентраций и приведения констант скорости ионной реакции к нулевой ионной силе<sup>7</sup>, взяты из литературных данных<sup>8,9</sup>.

Ниже приведен пример графической и аналитической обработки результатов типичного кинетического опыта, записанного на ленте самописца В-326 (рис.6).



Малихитовый веленый ( $H_2O$ ;  $98 \pm 0.1^\circ C$ ;  $C_{кр.} = 5 \cdot 10^{-6} M$ ;  
 $C_{д.98^\circ} = 1.65 \cdot 10^{-3} M$ ; Скорость записи 25 мм/сек.).

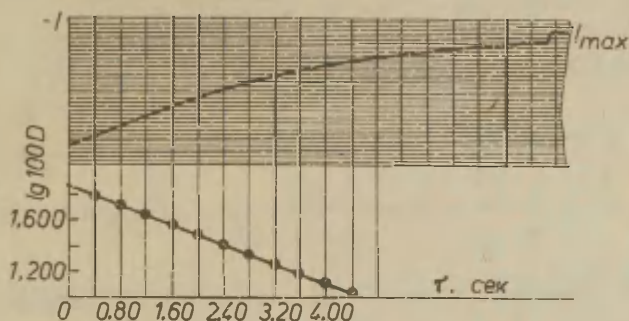


Рис.6. Запись кинетического опыта, полученная на самописца и ее графическая обработка:

$$tg\alpha = 0.192; \quad k' = 2.303 \cdot tg\alpha = 0.444 \text{ сек.}^{-1}$$

Аналитическая обработка полученных результатов:

№	$\tau$ , сек.	$J$ , мм	$D$	$k'$ , сек. $^{-1}$	$\Delta k' \cdot 10^3$	$(\Delta k')^2 \cdot 10^6$
1	0.00	9.5	0.740	-	-	-
2	0.40	12.5	0.620	0.448	3	9
3	0.80	15.8	0.517	0.448	3	9
4	1.20	19.0	0.437	0.439	6	36
5	1.60	22.5	0.364	0.443	2	4
6	2.00	26.0	0.301	0.449	4	16
7	2.40	29.0	0.253	0.446	1	1
8	2.80	32.0	0.211	0.448	3	9
9	3.20	34.5	0.178	0.444	1	1
10	3.60	37.0	0.148	0.446	1	1
11	4.00	39.0	0.125	0.444	1	1

$\Sigma$  52.0 Среднее:  $0.445 \text{ сек.}^{-1} \quad -\Sigma(\Delta k')^2 = 87 \cdot 10^{-6}$

Далее, рассчитываем средне-квадратичное отклонение и погрешность  $k'$  при надежности 99% ( $n = 10$ ;  $t_\alpha = 3.25$ ).<sup>10</sup>

$$\Delta S_{\bar{a}} = \sqrt{\frac{\sum (\Delta k')^2}{n(n-1)}} = \sqrt{\frac{87 \cdot 10^{-6}}{10 \cdot 9}} = 1 \cdot 10^{-3};$$

$$\Delta k' = \Delta S_{\bar{a}} \cdot t_\alpha = 1 \cdot 10^{-3} \cdot 3.25 \approx 4 \cdot 10^{-3};$$

$$k' = 0.445 \pm 0.004, \text{ сек.}^{-1};$$

$$k = \frac{k'}{C_{\text{щ.98}^\circ}} = \frac{0.445}{1.65 \cdot 10^{-3}} = 269, \text{ л/моль} \cdot \text{сек.}$$

На основании данных 8 одинаковых опытов находим:

$$k = 267 \pm 4, \text{ л/моль} \cdot \text{сек.}$$

Экстраполяцию констант скорости к нулевой ионной силе проводили по известным соотношениям<sup>7</sup>:

$$\begin{aligned} \lg k_0 &= \lg k + \frac{2A\sqrt{\mu}}{1 + a_i \beta \sqrt{\mu}} = 2.425 + \\ &+ \frac{1.175 \cdot 4.04 \cdot 10^{-2}}{1 + 2.8 \cdot 0.340 \cdot 4.04 \cdot 10^{-2}} = 2.470; \end{aligned}$$

$$k_0 = 295 \pm 5, \text{ л/моль} \cdot \text{сек.}$$

Аналогичным образом были обработаны результаты остальных кинетических опытов (табл. I, 2).

Расчет параметров активации при  $X = m\text{-CH}_3$ ,  $H$ ,  $m\text{-Br}$ , а также параметров уравнения Гаммета был проведен по методу наименьших квадратов на ЭЦВМ "Одра" 1013.

## Л и т е р а т у р а

1. Г.С.Идлис, О.Ф.Гинабург, сб. "Реакц.способн.орг. соед.", Тарту, 3(3),162(1966).
2. J.E.Leffler, E.Grunwald, Rates and Equilibria of Organic Reactions, Wiley, N.Y.-London, (1963).
3. В.А.Палы, Основы количественной теории органических реакций, изд. "Химия", Л. (1967).
4. O.Ekner, Belg.Chem.Ind., 33, (4), 343 (1968).
5. В.В.Синев, О.Ф.Гинабург, ЖурХ, Письмо в Редакцию, 8, 2444 (1972).
6. C.D.Ritchie, W.F.Sager, E.S.Lewis, J.Am.Chem.Soc., 84, 2349 (1962).
7. С.Глесстон, К.Лейдлер, Г.Эйринг, Теория абсолютных скоростей, изд. "ИЛ", М., 411 (1948).
8. Справочник химика, изд. ГНГИ, М.-Л., 1, 546 (1962).
9. М.Х.Карапетьянц, Химическая термодинамика, изд. ГХИ, М.-Л., 405 (1953).
10. О.Н.Кассандрова, В.В.Лебедев, Обработка результатов наблюдений, изд. "Наука", М., 1970.

On the Isokinetic Relationship in the  
Series of the Triphenylmethyl Cation  
Derivatives

V. V. Sinev

Leningrad Lenseviet Institute of  
Technology, Leningrad

Received December 12, 1972.

S u m m a r y

The kinetics of carbinol base formation has been investigated for a number of the Malachite Green derivatives in aqueous solution over the temperature range of 60-98°C (see Tables 1,2 in the Russian text)

By direct measurements at 60°C validity of the isokinetic relationship (Eqs. (1),(2)) with the isokinetic temperature of  $\beta = 333^\circ\text{K}$  has been proved in the reaction series under consideration.

The carbinol base formation process has been shown to be favoured by electron-withdrawing substituents both in the temperature range of below and above the isokinetic temperature (Tables I, 2). Thus, inversion of the substituent effects upon the rate constant does not take place on "transition" of  $\beta$  (Figs. I-3). Such a situation can be understood when taking into account Eq. (2) and the reverse character of the substituent effects on the  $\Delta H^\ddagger$  and  $\Delta S^\ddagger$  values, that occurs in the reaction series under consideration at temperatures above 333°K (Table I). The Hammett equation remains valid above  $\beta$ , at 98°C  $\rho$  being equal to 0.21 with  $r = 0.985$ ,  $s = 0.01$ .

# ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ТРИАРИЛКАРБИНОЛОВ В СМЕШАННЫХ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ.

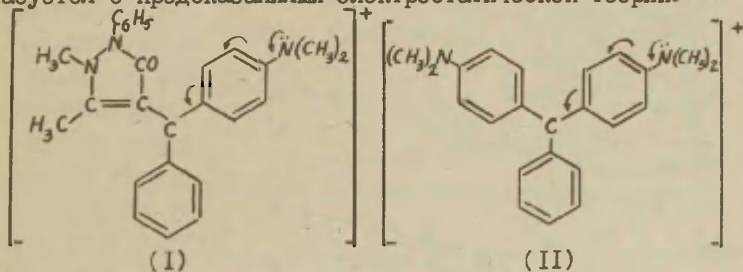
В.В.Синев, Г.К.Семенова

Ленинградский технологический институт им.Ленсовета

Поступило 22 января 1973 г.

Изучена кинетика образования триарилкарбинолов моноантипиринового и трифенилметанового ряда в бинарных водно-органических системах растворителей, содержащих диоксан, ацетонитрил и гексаметилфосфортриамид. Обсуждаются причины наблюдаемых отклонений от предсказаний электростатической теории и приводится количественная оценка вклада специфических эффектов среды в реакционную способность триарилкарбокатионов.

Изучая кинетику взаимодействия  $p$ - $N(CH_3)_2$ -дифенилантипирилметилкатиона (I), а также его производных с гидроксильным ионом в системах растворителей вода-диоксан и вода-тетрагидрофуран, мы установили, что влияние состава указанных бинарных систем растворителей на константу скорости и параметры активации этого процесса согласуется с предсказаниями электростатической теории.<sup>1,2</sup>



В то же время, для аналогичной реакции в трифенилметановом ряду (II) (табл. I) были обнаружены значительные отклонения от электростатической теории (рис. I), причиной которых, по всей вероятности, является специфическая сольватация реакционного центра молекулами органического растворителя.<sup>3,4</sup> Возникновению такого эффекта в моноантипириновом ряду препятствует сильное экранирование центрального углеродного атома, существование которого наглядно может быть проиллюстрировано с помощью молекулярных моделей Стюарта-Бриглеба.<sup>5</sup>

Таблица I.

Константы скорости и параметры активации процесса образования карбинольного основания малахитового зеленого в системе растворителей вода-диоксан.

Вес. % диоксана	Константы скорости, л/моль·сек.				$\Delta H^\ddagger$ ккал/моль	$-\Delta S^\ddagger$ э.е.
	10°	20°	30°	40°		
6.0	0.630	1.34	2.72	5.18	11.9	17.7
11.6	0.690	1.42	2.91	5.68	11.9	17.5
17.1	0.775	1.62	3.23	6.52	11.9	17.1
22.6	0.910	1.93	3.80	7.58	11.9	17.0
33.6	1.43	2.91	5.88	-	11.5	17.2

Примечание: константы скорости нормированы к мольной доле воды и экстраполированы к нулевой ионной силе.

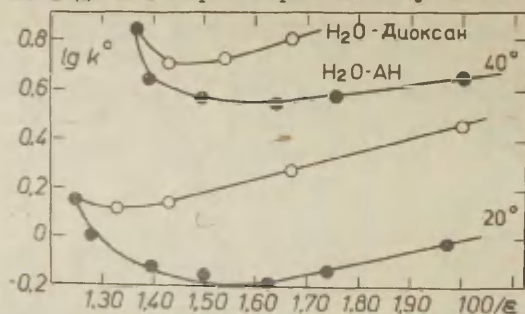


Рис. I. Зависимость константы скорости превращения катиона малахитового зеленого от диэлектрической проницаемости.



С целью дальнейшего выяснения вопроса о границах приложимости электростатической теории к реакциям с участием сопряженно-карбониевых ионов мы изучили кинетику образования карбинольных оснований красителей моноантипинринового (I) и трифенилметанового ряда (II) в системе растворителей вода-ацетонитрил /АН/ (0 - 61.5 вес.% АН). В табл.2 приведены нормированные константы скорости при нулевой ионной силе, а также параметры активации моляризации триарилкарбокатионов.

Таблица 2.

Константы скорости и параметры активации процесса образования триарилкарбинолов в системе вода-АН.

Катион	Вес.% ацето- нитрила	Константы скорости, л/моль·сек.			$\Delta H^\ddagger$ ккал моль	$-\Delta S^\ddagger$ э.е.
		20°	30°	40°		
I	0.0	1.38	2.82	5.28	11.8	17.6
	9.0	1.26	2.48	4.78	11.4	19.0
	20.0	1.15	2.31	4.78	12.4	16.0
	29.0	1.13	2.22	4.68	12.2	16.8
	38.5	1.26	2.46	4.98	12.0	17.4
	49.5	1.41	2.87	5.88	12.1	16.7
	61.5	1.82	3.56	7.24	12.0	16.6
II	0.0	1.44	3.24	6.92	13.7	10.9
	9.0	1.02	2.13	4.38	12.9	14.7
	20.0	0.758	1.67	3.68	13.9	11.7
	29.0	0.720	1.58	3.50	13.9	11.9
	38.5	0.655	1.65	3.75	15.4	7.0
	49.5	0.743	1.90	4.38	15.8	5.4
	61.5	0.955	2.56	6.03	16.3	3.4

Примечание: относительная погрешность констант скорости не превышает  $\pm 2\%$ .

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что в изученной бинарной системе растворителей значительные отклонения от электростатической теории наблюдаются не только для катиона малахитового зеленого (II) /рис.1/, но также и в случае карбокатиона моноантипиринового ряда (I) /рис.2/.

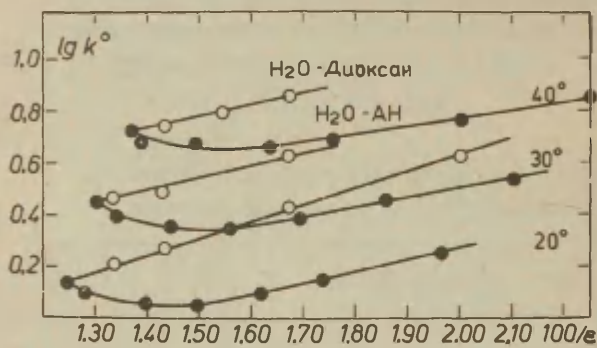


Рис.2. Зависимость константы скорости образования карбинола моноантипиринового ряда от диэлектрической проницаемости.

Обращает на себя внимание тот факт, что характер отклонений от электростатической теории, наблюдаемых в системе вода-АН, аналогичен обнаруженному в смешанном растворителе вода-диоксан для катиона малахитового зеленого (рис.1): прибавление к воде органического растворителя приводит к первоначальному уменьшению константы скорости, а после достижения определенного значения диэлектрической проницаемости константа скорости начинает возрастать, причем зависимость в координатах  $\lg k^\circ - \frac{1}{\epsilon}$  принимает линейный характер, приходя в соответствие с электростатической теорией. Все сказанное позволяет предположить, что наблюдаемый в системе вода-АН характер зависимости  $\lg k^\circ$  от  $\frac{1}{\epsilon}$  также обусловлен специфической сольватацией центрального углеродного атома карбокатиона молекулами АН, возникающей в результате взаимодействия неподеленной электронной пары молекулы ацетонитрила с вакантной р-орбиталью карбониевого иона. Возникновению такого эффекта способствуют как донорные свойства молекул АН,<sup>6-8</sup> так и их линейная кон-

фигурация, облегчающая донорно-акцепторное взаимодействие при наличии эффекта экранирования карбониевого центра.<sup>9</sup> Следует отметить, что в случае катиона малахитового зеленого все эффекты, связанные со специфической сольватацией, выражены значительно сильнее, чем в моноантипириновом ряду, что, по-видимому, обусловлено большей доступностью центрального углеродного атома в трифенилметановом ряду.<sup>5</sup> Линейное возрастание константы скорости, наблюдаемое после прохождения минимума на графике зависимости  $\lg k$  от  $\frac{1}{\epsilon}$ , по всей вероятности, связано с усилением электростатического притяжения реагирующих ионов в результате понижения диэлектрической проницаемости среды (рис. 1, 2). Такой вывод подтверждается при рассмотрении изодиэлектрической энтальпии активации  $(\Delta H^\ddagger)_\epsilon$ , рассчитанной по линейным участкам зависимости  $\lg k - \frac{1}{\epsilon}$  (рис. 2). В соответствии с электростатической теорией,<sup>10, 11</sup> величина  $(\Delta H^\ddagger)_\epsilon$  линейно зависит от  $\frac{1}{\epsilon}$ , убывая с уменьшением диэлектрической проницаемости растворителя (рис. 3).

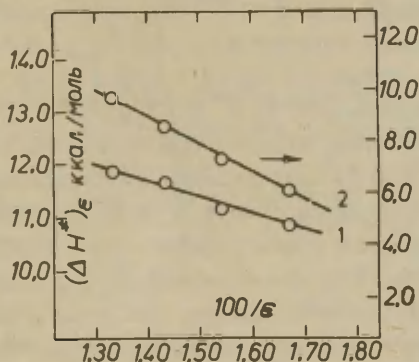


Рис. 3. Зависимость изодиэлектрической энтальпии активации процесса образования карбинола моноантипиринового ряда от диэлектрической проницаемости растворителя: 1. вода-АН; 2. вода-ГМФА.

Следует отметить, что величина радиуса активированного комплекса ( $\tau^\ddagger$ ) в системе вода-АН значительно превышает  $\tau^\ddagger$  в водном диоксане. Так, например, при 20°C радиус активированного комплекса для катиона I в системе

растворителей вода-АН равен 4.8 Å, а в водном диоксиде величина этого параметра при той же температуре составляет 3.8 Å.<sup>2</sup> Такой результат согласуется с представлением о том, что в указанной системе растворителей специфическая сольватация триарилкарбокатиона осуществляется по центральному углеродному атому последнего.

Полученные данные были использованы нами для количественной оценки специфического влияния компонентов смешанного растворителя на реакционную способность триарилкарбокатионов моноантипиринового ряда. Из анализа изодиэлектрических параметров активации ионной реакции при наличии и при отсутствии отклонений от электростатической теории следует, что вклад специфической сольватации в параметры активации ( $\Delta H_s^\ddagger$  и  $\Delta S_s^\ddagger$ ) может быть охарактеризован следующим образом:

$$\begin{aligned}\Delta H_s^\ddagger &= (\Delta H^\ddagger)'_{\epsilon\infty} - (\Delta H^\ddagger)_{\epsilon\infty}; \\ \Delta S_s^\ddagger &= (\Delta S^\ddagger)'_{\epsilon\infty} - (\Delta S^\ddagger)_{\epsilon\infty},\end{aligned}$$

где:  $(\Delta H^\ddagger)_{\epsilon\infty}$  и  $(\Delta S^\ddagger)_{\epsilon\infty}$  — изодиэлектрические параметры активации при  $\epsilon \rightarrow \infty$  в системе, подчиняющейся электростатической теории, а  $(\Delta H^\ddagger)'_{\epsilon\infty}$  и  $(\Delta S^\ddagger)'_{\epsilon\infty}$  — параметры активации, найденные путем экстраполяции прямолинейных участков зависимости  $\lg k^\circ = f(1/\epsilon)$  к  $\epsilon \rightarrow \infty$ .

Из рассмотрения данных табл.3, где приведены результаты расчета  $\Delta H_s^\ddagger$  и  $\Delta S_s^\ddagger$  для реакции образования пара- $N(CH_3)_2$ -дифенилантипирилкарбинола в системе вода-АН, следует, что специфическое взаимодействие АН с карбокатионом приводит к некоторой дополнительной стабилизации последнего за счет энтальпийного вклада. При этом интересно отметить тенденцию к взаимной компенсации величин  $\Delta H_s^\ddagger$  и  $\Delta S_s^\ddagger$ , весьма характерную для сольватационных явлений.<sup>12</sup>

Далее, нами была изучена кинетика моляризации карбокатионов I и II в бинарной системе растворителей вода-гексаметилфосфортриамид (ГМТА) — табл.4.

Таблица 3.

Расчет вклада специфической сольватации в параметры активации реакции образования п-*N*(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-дифенилантипирилкарбинола в системах растворителей вода-ацетонитрил и вода-ГМТА.

Рао- тво- ри- тель	$(\Delta H_{\xi}^{\ddagger})^a)$ ккал моль	$(\Delta H_{\xi}^{\ddagger})'$ ккал моль	$\Delta H_{\xi}^{\ddagger})^b)$ ккал моль	$(\Delta S_{\xi}^{\ddagger})^a)$ э.е.	$(\Delta S_{\xi}^{\ddagger})'$ э.е.	$\Delta S_{\xi}^{\ddagger})^b)$ э.е.	$\Delta H_S^{\ddagger}$ ккал моль	$\Delta S_S^{\ddagger}$ э.е.
Вода- АН	13.9	16.0	-5.0	-13.5	-7.0	-12.2	2.1	6.5
Вода- ГМТА	13.9	24.4	-15.9	-13.5	10.6	-38.7	10.5	24.1

а) Параметры активации, найденные путем экстраполяции зависимости  $\lg k^{\ddagger} - \frac{1}{\xi} \text{ к } \xi \rightarrow \infty$  в системе вода-диоксан.<sup>2</sup>

б) Рассчитано по уравнениям электростатической теории<sup>2</sup> при  $\gamma^{\ddagger} = 6 \text{ \AA}$  (вода-АН) и  $\gamma^{\ddagger} = 1.1 \text{ \AA}$  (вода-ГМТА).

Таблица 4.

Константы скорости и параметры активации реакции образования триарилкарбинолов в системе вода-ГМТА.

Ка- ти- он	Вес. % ГМТА	Константы скорости, л/моль·сек.				$\Delta H^{\ddagger}$ ккал моль	$-\Delta S^{\ddagger}$ э.е.
		10°	20°	30°	40°		
I	2.0	0.723	1.69	3.80	7.77	13.4	11.8
	5.0	0.870	2.01	4.36	9.43	13.4	11.5
	10.0	1.07	2.33	5.55	12.0	13.8	9.9
	27.3	2.51	6.09	14.2	31.6	14.3	6.2
	45.5	8.9	21.5	49.0	108	14.2	4.4
II	2.0	0.860	1.90	4.48	9.97	13.9	9.8
	5.0	0.915	2.14	5.07	10.95	14.1	9.0



(Продолжение табл.4)

II	10.0	1.39	3.31	8.12	17.8	14.5	6.7
	28.1	3.24	8.80	22.5	55.5	16.1	-0.6
	48.6	7.58	21.9	58.8	144.5	16.8	-4.8

Примечание: в таблице приведены нормированные константы скорости, отнесенные к нулевой ионной силе (отн.погрешность констант  $\pm 2\%$ ).

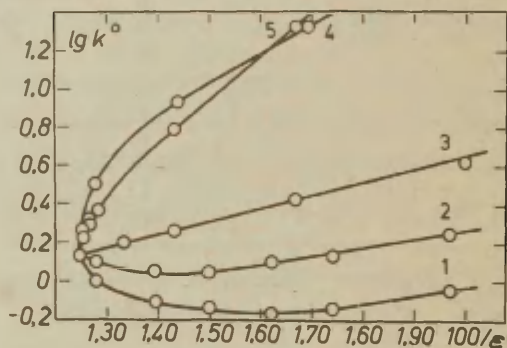


Рис.4. Влияние диэлектрической проницаемости на константу скорости моляризации триарилкарбокатионов в бинарных системах растворителей:

- |  |                |
|--|----------------|
| 1. малахитовый зеленый                       | } вода-АН      |
| 2. $p-N(CH_3)_2$ -дифенилантипириметилкатион |                |
| 3. $p-N(CH_3)_2$ -дифенилантипириметилкатион | } вода-диоксан |
| 4. малахитовый зеленый                       |                |
| 5. $p-N(CH_3)_2$ -дифенилантипириметилкатион | } ГМТА         |
|  |                |

Анализ кинетических данных, полученных в системе растворителей вода-ГМТА, свидетельствует о том, что и в этом случае наблюдаются значительные отклонения от электростатической теории. Однако характер отклонений в этой системе иной, нежели в системе вода-АН (рис.4).



При переходе от воды к бинарным растворам наблюдается резкое возрастание константы скорости исследуемого процесса. По мере дальнейшего уменьшения диэлектрической проницаемости растворителя, зависимость в координатах  $\lg k^\circ - \frac{1}{\epsilon}$  принимает линейный характер — аналогично тому, как это было отмечено для системы вода-АН. Учитывая чрезвычайно сильно выраженные донорные свойства ГМТА,<sup>9</sup> указанные отклонения от электростатической теории также можно объяснить специфической сольватацией карбониевого иона органическим компонентом смешанного растворителя. Однако, в отличие от молекул АН, объемные молекулы ГМТА не могут приблизиться к экранированному реакционному центру. Поэтому следует предположить, что в этом случае имеет место периферийная сольватация триарилкарбокатиона, т.е. такая группировка молекул ГМТА вокруг реакционного центра, которая затрудняет приближение к нему молекул воды, но не препятствует атаке центрального углеродного атома гидроксильным ионом. В пользу такого предположения свидетельствует значительное уменьшение величины  $\gamma^\ddagger$  в системе вода-ГМТА (1.2 Å при 20°C) по сравнению с системой вода-диоксан (3.8 Å).<sup>2</sup>

Анализ изодиэлектрических параметров активации ( $\Delta H^\ddagger$ )<sub>ε</sub> и ( $\Delta S^\ddagger$ )<sub>ε</sub> процесса образования п-*N*(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-дифенилантипирилкарбинола в системе вода-ГМТА, полученных для прямолинейных участков зависимости  $\lg k^\circ$  от  $\frac{1}{\epsilon}$ , свидетельствует о том, что характер зависимости этих параметров от  $\epsilon$ , как и в случае системы вода-АН, согласуется с предсказанием электростатической теории (рис.3).

Нами были рассчитаны значения  $\Delta H_s^\ddagger$  и  $\Delta S_s^\ddagger$  исследуемого процесса в системе вода-ГМТА, аналогично тому, как это было сделано для смешанного растворителя, содержащего ацетонитрил. Полученные при этом значения указанных параметров (10.5  $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$  и 24.1 э.е. — табл.3) свидетельствуют о весьма сильном специфическом взаимодействии с преобладанием энтальпийной составляющей. На ос-

новании сравнения полученных величин  $\Delta H_s^\ddagger$  и  $\Delta S_s^\ddagger$  следовало бы ожидать дополнительной стабилизации карбокатиона в системе вода-ГМТА за счет возрастания величины  $\Delta H^\ddagger$ . Однако, поскольку молекулы растворителя, сольватирующие карбокатион, не препятствуют проникновению атакующего реагента к центральному углеродному атому, преобладающий вклад в реакционную способность триарилкарбокатиона моноантипиринового ряда вносит электростатическое притяжение реагирующих ионов, как это следует из рассмотрения данных табл.3.

Таким образом, кинетические данные, полученные нами для реакции образования триарилкарбинолов в бинарных системах растворителей, позволяют сделать вывод о том, что в возникновении отклонений от электростатической теории важная роль принадлежит как донорным свойствам компонентов бинарной системы, так и степени экранирования центрального углеродного атома триарилкарбокатиона.

#### Экспериментальная часть.

Для кинетического исследования были использованы хлориды триарилметановых красителей, полученные по известным методикам. <sup>14, 15</sup>

Ацетонитрил <sup>16</sup> и гексаметилфосфортриамид <sup>17-19</sup> очищали в соответствии с литературными данными. Растворители характеризовались следующими физическими константами:

Ацетонитрил: Т.кип. 81.6/760мм рт.ст.,  $n_D^{20}$  1.3443.

ГМТА: Т.кип. 99/6мм рт.ст.,  $n_D^{20}$  1.4582.

Растворители перегоняли непосредственно перед проведением очередной серии кинетических опытов.

Растворы красителей в смешанных растворителях готовили перед проведением кинетических измерений путем добавления к водному раствору красителя рассчитанного количества органического растворителя. Растворы сохраняли в атмосфере очищенного аргона.

Изучение кинетики моляризации триарилметановых кра-

сителей в системе вода-АН проведено на универсальном монохроматоре УМ-2 по методике, описанной ранее.<sup>20</sup>

Кинетическое исследование в водном ГМТА выполнено на установке, описание которой дано в работе.<sup>21</sup>

Диэлектрические проницаемости смешанных растворителей вода-АН и вода-ГМТА были измерены резонансным методом на частоте 1мГц с точностью  $\pm 0.5\%$ <sup>1,13,22</sup> (табл.5).

Таблица 5

Диэлектрические проницаемости бинарных водно-органических систем (1мГц).

Растворитель	Вес. % орг. комп.	Диэлектрическая проницаемость			
		10°	20°	30°	40°
Вода - ацетон- трил	9.0	-	78.3	74.5	72.0
	20.0	-	71.6	69.2	66.9
	29.0	-	66.7	64.5	61.1
	38.5	-	61.8	59.0	56.8
	49.5	-	57.4	53.7	49.7
	61.5	-	50.7	47.5	44.2
Вода - гексаме- тилфос- фортре- амид	2.0	82.9	80.0	76.0	72.6
	5.0	82.5	79.0	75.2	72.0
	10.0	80.8	78.2	74.2	71.7
	30.0	72.0	68.5	64.5	61.5
	50.0	61.0	57.4	54.8	51.0

Обработка результатов кинетического исследования процесса образования триарилкарбинолов проведена по методу наименьших квадратов на ЭЦВМ "Одра-1013".

## Л и т е р а т у р а

1. Г.К.Семенова, В.В.Синев, О.Ф.Гинзбург, *ЖОрХ*, **8**, 301 (1972).
2. В.В.Синев, Г.К.Семенова, О.Ф.Гинзбург, *ЖОрХ*, **8**, 1205 (1972).
3. J. C. Turgeon, V. K. LaMer, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 989 (1952).
4. Г.К.Семенова, В.В.Синев, Научно-техн. конф. ЛТИ им. Ленсовета, секция неорг. и физич. химии, **Л.**, 6 (1972).
5. Э.П.Шепель, Канд. дисс., **Л.**, 1970.
6. А. Паркер, Усп. орг. химии, изд. "Мир", **М.**, **5**, 5 (1968).
7. H. Strehlow, H. M. Koepp, *Z. Electrochem.* **62**, 373
8. J. A. Pople, M. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4253 (1958) (1967).
9. В. Гутман, Химия координационных соединений в неводных растворах, изд. "Мир", **М.**, 1971.
10. С. Глэстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ИИЛ, 1948.
11. Э. Амиэ, Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций, изд. "Мир", **М.**, 1968.
12. L. G. Hepler, Symposium on LFE-correlations, Durham, Preprints of Papers, 89 (1964).
13. Г.К.Семенова, Научно-техн. конф. ЛТИ им. Ленсовета, секц. орг. химии, **Л.**, 25 (1972).
14. Э.П.Шепель, В.В.Синев, О.Ф.Гинзбург, *ЖОрХ*, **6**, 167 (1970).
15. C. D. Ritchie, W. F. Sager, E. S. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2349 (1962).
16. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс, Органические растворители, ИИЛ, 1958.
17. R. Alexander, Ko, Mac, Parker, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3703 (1967).
18. L. Robert, *Chem. et Ind.*, **97**, 337 (1967).

19. H. Brusset, P. Delvalle, Bull. Soc. Chim. France, 1969, 3800.  
20. В. В. Синева, М. М. Лившиц, Реакц. способн. орг. соед., Тарту, 6, 292 (1969).  
21. В. В. Синева, Реакц. способн. орг. соед., 10, 1(35) 31 (1973).  
22. Г. К. Семенова, В. В. Синева, О. Ф. Гинзбург, Научно-техн. конф. ЛТИ им. Ленсовета, секц. неорг. и коллоидной химии, 32 (1971).

The Kinetic Investigation of the Triarylcarbinol Formation Process in the Mixed Water-Organic Solvents

V.V. Sinev, G.K. Semenova

Leningrad Lenses Institute of Technology,  
Leningrad

Received January 22, 1973

S u m m a r y

As it has been showed in our previous works,<sup>1,2</sup> the dielectric constant influence on the triarylcarbinol formation process in the monoantipyrine series in the water-dioxane mixtures obeys The Electrostatic Theory, provided the temperature dependence of the activated complex radii is taken into consideration.

The kinetic investigation in the triphenylmethane group (Table I) reveals the noticeable deviations from The Electrostatic Theory: instead of the straight-line dependence between  $\lg k^0$  and the reciprocal dielectric constant, there exists a curved line with the minimum in the region of  $\epsilon = 65 \div 70$  (Fig. I). It can be explained by the specific solvation of the carbocation with the organic component of the mixed solvent.<sup>3</sup>



Analogous deviations from The Electrostatic Theory are obtained both for carbocations I (Fig.2) and II (Fig.1) in the water-acetonitrile system (Table 2). The linear parts of the  $\lg k^0 - 1/\epsilon$  -dependence allowed us to calculate the  $r^\ddagger$ -values and the isodielectric activation parameters ( $\Delta H_s^\ddagger$  and  $(\Delta S_s^\ddagger)_\infty$  for p-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - diphenylantipyrylmethyl cation (Fig. 2).

Large values of  $r^\ddagger$ , found in the water-acetonitrile system (relative to water-dioxane mixtures) allowed us to conclude that the carbonium atom is the center of specific solvation in the acetonitrile-containing mixtures.

In accordance with The Electrostatic Theory, the isodielectric activation parameters are linear functions of the reciprocal dielectric constant (Fig. 3).

As a measure of the specific solvation effect on the kinetic parameters of ionic reactions ( $\Delta H_s^\ddagger$ ,  $\Delta S_s^\ddagger$ ), the difference between the activation parameters, extrapolated to the infinite dielectric constant, is proposed (Equations, Table 3).

We have also studied the carbinol base formation kinetics in the binary systems, containing hexamethylphosphortri- amide (HMPTA) (Table 4, Fig. 4). Calculations, analogous to those in the water-acetonitrile system, have been made (Table 3, Fig. 3), which allows us to conclude that, because of the steric screening of the reaction center in the carbocation I, specific solvation of the central carbon atom does not take place, and the electrostatic attraction of the reacting ions becomes the prevailing factor in the solvent effect on reactivity.



## ФАКТОРЫ ПАРЦИАЛЬНЫХ СКОРОСТЕЙ СУЛЬФИРОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ МОНО - ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛА В СИСТЕМЕ СЕРНАЯ КИСЛОТА - НИТРОБЕНЗОЛ

А.П. Зарайский, О.И. Качурин

Донецкое отделение физико-органической химии института физической химии им. Л.В.Писаржевского АН УССР, г. Донецк

Поступило 18 декабря 1972 г.

Изомерный состав при моносulфировании толуола и дифенила сильно зависит от соотношения компонентов сульфидирующей системы серная кислота - нитробензол. Для фторбензола и хлорбензола такая зависимость выражена слабее. На основе кинетических и конкурентных измерений реакционной способности и данных ориентации в широких пределах составов сульфидирующей системы рассчитаны факторы парциальных скоростей ( $f$ ) в мета-, пара- и орто-положения толуола, дифенила, фторбензола и хлорбензола. С составом среды  $f_p$  и  $f_o$  варьируют больше, чем  $f_m$ . Применение обычных методов корреляционного анализа, а также рассмотрение результатов с использованием уравнения Коппеля и Пальма позволяют заключить, что в качестве факторов влияния среды следует в порядке важности называть электрофильную сольватацию субстрата, нуклеофильную сольватацию активной сульфидирующей формы и неспецифическую сольватацию.


Настоящая работа посвящена выяснению влияния факторов строения и среды на реакционную способность монозамещенных бензола при сульфировании в системе серная кислота - нитробензол.

Кинетика сульфирования толуола, дифенила, фторбензола, хлорбензола и бензола в указанной системе изучалась по кондуктометрической методике при содержании серной кислоты 0.9 - 3.0 моль/кг. Единный для всех субстратов кинетический закон

$dx/dt = k[A_7H][H_2SO_4]_{св}^3 [H_3O^+]^{-1} [HSO_4^-]^{-1}$  I-4 отвечает активной сульфлирующей частице  $H_2S_2O_7$ . Суммарные константы скорости второго порядка при сульфировании перечисленных субстратов  $k' \equiv k/K_2^*$  отвечают уравнениям Аррениуса, параметры которых даны табл. I вместе с парциальными активационными параметрами.

Таблица I

Параметры активации при сульфировании монозамещённых бензола серной кислотой (0.9 - 3.0 моль/кг) в нитробензоле I-5 жж

R в R  SO <sub>3</sub> H	$\Delta H^\ddagger$ , ккал/моль	$\Delta S^\ddagger$ э. е.	$E_{эксп.}$ , ккал/моль	$\lg A$
H	22.9	-7.0	23.2	12.26
2-CH <sub>3</sub>	19.8±0.5	-9.2±1.2	22.2±0.5	13.82±0.4
3-CH <sub>3</sub>	23.9±1.4	-0.3±3.2		
4-CH <sub>3</sub>	21.9±0.5	4.2±1.2		
2-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	27.0±2.0	0.9±4.3	23.6±0.8	14.72±0.6
3-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	26.8±2.0	1.3±4.3		
4-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	23.0±0.7	5.7±2.0		
2-F	25.9±1.5	-7.0±2.1	24.0±0.3	12.49±0.2
3-F	31.0±2.0	3.0±4.3		
4-F	23.4±0.4	-3.5±1.0		
2-Cl	28.4±1.8	-3.9±4.3	25.6±0.3	12.45±0.2
3-Cl	29.1±1.8	-4.1±4.3		
4-Cl	25.2±0.4	-3.7±1.0		

Изучение изомерного состава сульфокислот проводилось с помощью разработанного нами метода прецизионной газожидкоот-

\*  $K_2$  - константа равновесия  $H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons HSO_4^- + H_3O^+$  в данной системе.

жж Оценка погрешностей производилась на основе точности средних значений констант скорости (10 и 50°C) и данных по изомерному составу; погрешности в  $\Delta S^\ddagger$  находили согласно <sup>6</sup>.

ной хроматографии, позволявшего устанавливать содержания отдельных изомеров порядка десятых и сотых долей процента с точностью не хуже  $\pm 20\%$  отн..

Данные по ориентации, полученные практически для всей области составов, показывают зависимость изомерного распределения от содержания серной кислоты в системе, иногда очень ярко выраженную ( см. рис. I ).

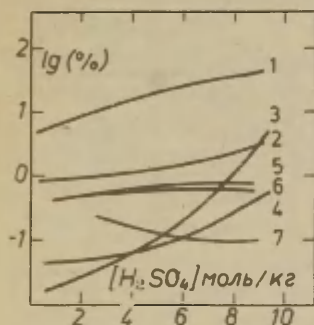


Рис. I. Логарифмы процентного содержания отдельных сульфокислот в смеси трёх изомеров по отношению к концентрации сульфировующей кислоты в системе,  $25^{\circ}\text{C}$ .

1 и 2 – соответственно орто- и метатолуолсульфокислоты;  
3 и 4 – 2- и 3-дифенилсульфокислоты;  
5 – орто-фторбензолсульфокислота  
6 и 7 – орто- и мета-хлорбензолсульфокислоты.

Особенность рассматриваемого случая влияния среды на соотношение изомеров состоит в том, что кинетический закон остаётся неизменным во всей изученной области составов, поскольку в концентрированной серной кислоте кинетика сульфирования также описывается уравнением, эквивалентным приведенному выше <sup>7</sup>. Следовательно, объяснить вариации изомерного состава сменой активных сульфировующих форм, как это сделано в работе <sup>7</sup> для сульфирования толуола <sup>8</sup>, ксилолов <sup>9</sup>, нафталина <sup>10</sup> водосодержащей серной кислотой, в данном случае не представляется возможным. С целью получения дополнительных данных, проливающих свет на природу этого феномена, конкурентно и абсолютным методом были установлены относительные скорости ( по бензолу ) сульфирования толуола, дифенила и хлорбензола при концентрациях серной кислоты, больших 3 моль/кг. Это позволило рассчитать факторы парциальных скоростей (  $f$  ), отвечающие широкому изменению состава системы ( табл. 2 ). Данные табл. 2 показывают, что при увеличении содержания серной кислоты  $f$  падают в случае донорных и растут в случае акцепторных пара-заместителей и тем в большей мере, чем значитель-

нее влияние их на нуклеофильность замещаемого положения. Изменения  $f_0$  не носят общего характера.

Таблица 2

Факторы парциальных скоростей сульфирования  
в системе серная кислота - нитробензол, 25°C

Субстрат	$[H_2SO_4]$ , моль/кг	Крепость $H_2SO_4$ , % масс.	$f_m$	$f_p$	$f_0$
ТОЛУОЛ	0.9	99.8	6.6	I250	4I
	3.0	99.8	6.6	II70	84
	5.5	99.9	7.0	703	80
	* 7.8	99.9	4.5	247	59
	без $PhMO_2$	до 100	3.6	76	44
ДИФЕНИЛ	0.9	99.7	0.12	550	0.05
	3.0	99.8	0.13	550	0.11
	5.5	99.9	0.15	280	0.27
	8.0	99.9	0.10	99	0.21
ФТОРБЕНЗОЛ	0.9-3.0	99.8	0.00013	2.92	0.0066
	** 8.0	98-100	0.00018	3.3	0.011
ХЛОРБЕНЗОЛ	0.9-3.0	99.8	0.00013	0.13	0.00037
	*** 8.0	99.8	0.00015	0.34	0.0011
	без $PhMO_2$	до 100	0.00016	0.46	0.0016

\* Литературные <sup>7</sup> данные для механизма с активной формой  $H_2S_2O_7$ .

\*\* Ввиду слабой зависимости  $k_{C_6H_5F} : k_{C_6H_5Cl}$  от среды, использованы наши данные по ориентации и литературные <sup>II, I2</sup> по скоростям в 98%-ной  $H_2SO_4$ ; принято, что  $f_m^F$  не зависит от состава сульфлирующей системы.

\*\*\* Использованы литературные <sup>II, I3</sup> кинетические данные и наши по изомерному составу.

Литературные данные по сульфированию в водно-сернокислотных средах бензола <sup>11</sup>, толуола <sup>8</sup>, о-, м-, п-ксилолов <sup>9,14</sup>, нафталина <sup>10</sup>, фторбензола <sup>12</sup> и хлорбензола <sup>13</sup> позволяют констатировать (см., напр., <sup>15</sup>) подобный же характер изменения  $f$  с увеличением концентрации воды. Это сходство проявления эффектов среды заставляет подозревать общую их причину, которая, таким образом, не может состоять в смене активных сульфлирующих форм <sup>7</sup>. В настоящей работе нам представляется целесообразным рассматривать проявления эффектов среды в обоих случаях с единой точки зрения.

Рассмотрим подробнее полученные результаты в рамках корреляционного анализа реакционной способности. Для случаев мета- и пара-сульфирования в системе  $H_2SO_4 - PhNO_2$  уравнение Гаммета-Брауна

$$\lg f = \rho^+ \sigma^+ \quad (1)$$

хорошо коррелирует факторы парциальных скоростей в средах бедных и богатых серной кислотой (табл.3). Однако качество корреляции в сильно кислых средах может быть существенно улучшено при раздельном рассмотрении мета- и пара-замещения. Как видно из данных таблицы, чувствительность пара-реакционных центров к влиянию заместителя падает при увеличении доли серной кислоты значительно сильнее, чем мета-центров, что, по-видимому, и является причиной некоторого ухудшения качества совместной корреляции. Пренебрегая вкладами  $\pi$ -индукционных эффектов, вклады мезомерного, индукционного и эффектов прямого полярного сопряжения можно подсчитать по хорошо известной схеме <sup>16</sup>. Вначале по данным для мета-замещения с применением уравнения

$$\lg f_m = \rho_J \sigma_J + \rho_{M,m} (\sigma_m^+ - \sigma_J) \quad (2)$$

определяется значение параметра  $\rho_J$ , а с помощью уравнения

$$\lg f_m = \rho^o \sigma_m^o \quad (3)$$

— параметра  $\rho^o$ . Разделение эффектов (для пара-замещения) производится с использованием соотношений:

$$J = \rho_J \sigma_J, \quad (4)$$

$$C = \lg f_p - \rho^o \sigma_p^o, \quad (5)$$



Таблица 3

Корреляционный анализ реакционных способностей при сульфировании монозамещённых бензола в системе  $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{PhNO}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$

$[\text{H}_2\text{SO}_4]$ ,	$\lg f = \rho^+ \sigma^+$						
МОЛЬ/КГ	$\rho^+$	$S_\rho$	$\tau$	$S$	$n-2$		
0.9-3.0	- 10.0	0.32	- 0.996	0.23	7		
8.0	- 8.8	0.57	- 0.986	0.39	7		
$\lg f_m = \rho_m^+ \sigma_m^+$							
	$\rho_m^+$	$S_\rho$	$\tau$	$S$	$n-2$		
0.9-3.0	- 10.1	0.65	- 0.994	0.28	3		
8.0	- 9.7	0.68	- 0.993	0.29	3		
$\lg f_p = \rho_p^+ \sigma_p^+$							
	$\rho_p^+$	$S_\rho$	$\tau$	$S$	$n-2$		
0.9-3.0	- 9.6	0.52	- 0.996	0.19	3		
8.0	- 6.8	0.45	- 0.994	0.16	3		
без P O <sub>2</sub> I7	- 5.8	—	—	—	—		
$\lg f_m = \rho_J \sigma_J + \rho_{M,m} (\sigma_m^+ - \sigma_J)$							
	$\rho_J$	$S_{\rho_J}$	$\rho_{M,m}$	$S_{\rho_M}$	$R$	$S$	$n-3$
0.9-3.0	- 9.3	0.53	- 6.0	2.1	0.996	0.28	2
8.0	- 8.7	0.49	- 4.6	2.0	0.996	0.26	2
$\lg f_m = \rho^o \sigma_m^o$							
	$\rho^o$	$S_\rho$	$\tau$	$S$	$n-2$		
0.9-3.0	- 10.5	0.52	- 0.996	0.22	3		
8.0	- 10.1	0.56	- 0.996	0.23	3		
$C = \rho_c (\sigma_p^+ - \sigma_p^o)$							
	$\rho_c$	$S_\rho$	$\tau$	$S$	$n-2$		
0.9-3.0	- 9.5	1.1	- 0.95	0.25	3		
8.0	- 7.7	3.0	- 0.8	0.65	3		
$M = \rho_{M,p} (\sigma_p^o - \sigma_J)$							
	$\rho_{M,p}$	$S_\rho$	$\tau$	$S$	$n-2$		
0.9-3.0	- 7.9	1.1	- 0.97	0.29	3		
8.0	- 7.3	1.2	- 0.96	0.31	3		



$$M = \lg f_p - J - C. \quad (6)$$

Результаты расчётов, приведенные в табл.4, показывают, что J-эффект углеводородных заместителей практически не зависят от среды, и это согласуется с неполевой природой индуктивного влияния этих групп. Впрочем, и для галогенов изменения индукционного эффекта с составом среды также относительно невелики, вероятно, вследствие того, что вклад эффекта поля в общий J-эффект не является доминирующим.

Таблица 4

Вклады J-, M- и C-эффектов при сульфировании в пара-положение

Концентрация $H_2SO_4$ , моль/кг	Заместитель в пара-положении			
	$CH_3$	$C_6H_5$	F	Cl
	J - э ф ф е к т			
0.9-3.0	0.67	- 1.36	- 4.73	- 4.32
8.0	0.56	- 1.36	- 4.52	- 4.15
	M - э ф ф е к т			
0.9-3.0	0.90	1.36	2.95	1.49
8.0	0.96	1.36	2.80	1.41
	C - э ф ф е к т			
0.9-3.0	1.51	2.74	2.25	1.94
8.0	0.87	2.00	2.24	2.27

Мезомерный эффект всех заместителей влиянию среды не подвержен. Что касается эффекта прямого полярного сопряжения, то его изменения в случае донорных заместителей как раз и отражают сильное влияние среды на  $f_p$ . Для субстратов с пониженной нуклеофильностью ядра изменения C-эффекта со средой меньше, как и сама вариация  $f_p$ . В литературе неоднократно отмечалось (см., напр., 18-20), что резонансные эффекты в наибольшей степени подвержены влияниям среды.

Аналогичный анализ данных для водной серной кислоты выполнить трудно, ввиду того, что  $f_m$  ряда монозамещённых бензола (галогенбензолы) определены с невысокой точностью. Однако не остаётся сомнений в том, что общие закономерности влияния среды в обоих случаях тождественны. Кроме уже отмеченного сходства поведения  $f$  в обеих средах, можно сослаться на то, что при увеличении содержания воды в серной кислоте абсолютная величина  $\rho^+$  в уравнении (I) возрастает<sup>7</sup>, как и в системе серная кислота - нитробензол с ростом содержания последнего.

Недавно опубликованные данные по параметрам электрофильности системы  $H_2SO_4 - H_2O$ <sup>21</sup> открывают возможность исследования влияния состава среды на скорости сульфирования в этой системе с помощью корреляционного уравнения Коппеля и Пальма<sup>22</sup>:

$$\lg f = a + \rho P + \gamma Y + \epsilon E \quad (7)$$


Оказалось (см. табл.5), что  $f$  сульфирования в водной серной кислоте очень хорошо коррелируют с параметрами  $Y$ ,  $P$  и  $E$  по уравнению (7).

Из данных табл.5 следует, что изменения  $f$  обусловлены в первую очередь вкладами электрофильной сольватации, определяющими направление, а иногда и величину этих изменений. Влияние механизма неспецифической сольватации, обусловленного полярностью среды, больше, чем такового, обязанного поляризуемости молекул растворителя. Для рассматриваемых донорных заместителей влияние полярности среды на изменение  $f$ , как правило, противоположно влиянию электрофильной сольватации. Поскольку увеличение электрофильности (кислотности) среды приводит в этом случае к уменьшению как относительных скоростей, так и  $f$ , можно думать, что эффект сольватации вызван образованием водородных связей протонодонора с ароматическими системами. Способность последних к такому взаимодействию не подлежит сомнению<sup>23-25</sup>. Однако видимая связь между основностью углеводородов и изменениями относительных скоростей, тем более,  $f$ , отсутствует. Действительно, величины  $\Delta \lg(k/k_0)$  возрастают в ряду:

п-ксилол < толуол < о-ксилол < м-ксилол,

Таблица 5

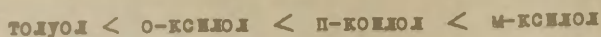
Корреляционный анализ факторов парциальных скоростей сульфирования алкилбензолов в 77 -  
85%-ной серной кислоте \* по уравнению Коппеля и Пальма

Р при образ. R  -SO <sub>3</sub> H	α	ρ	γ	ε	** S	*** Δlgf	*** Δ(pP)	*** Δ(yY)	*** Δ(eE)	*** Δlg $\frac{k}{k_s}$
2-CH <sub>3</sub>	-195.75	20	200	-0.029	0.01	0.16	-0.045	-0.110	0.310	} 0.38
3-CH <sub>3</sub>	34.06	3	-34	-0.021	0.006	0.23	-0.007	0.019	0.222	
4-CH <sub>3</sub>	-302.27	32	310	-0.073	0.01	0.54	-0.071	-0.174	0.776	
2,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-348.63	23	350	-0.059	0.02	0.32	-0.052	-0.202	0.626	0.32
2,3-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	48.98	4.9	-49	-0.0075	0.002	0.09	-0.011	0.025	0.079	} 0.50
3,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-223.70	45	250	-0.075	0.01	0.54	-0.100	-0.140	0.792	
2,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-462.42	62	470	-0.107	0.02	0.72	-0.139	-0.263	1.135	} 0.88
3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	52.57	1	-50	-0.049	0.01	0.56	-0.003	0.028	0.524	

\* Использованы литературные данные по сульфированию бензола II, о-, м-<sup>9</sup> и п- I<sup>4</sup> ксило-  
лов. Значения параметров E, Y и P взяты из <sup>21</sup>.

\*\* Стандартное отклонение вычисленных по (7) значений lgf от экспериментальных выравнен-  
ных.

\*\*\* Δ — разности соответствующих функций между 77 и 85%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (F<sub>77</sub> - F<sub>85</sub>).



Кроме того, существует достаточно тесная корреляция ( $r = -0.92$ ) между параметрами  $\sigma$  из уравнения (7) и  $\sigma$  - постоянными заместителей \* :

$$\sigma = 0.30 \sum \sigma$$

Отсюда следует, что напрашивающееся тривиальное объяснение понижения относительной реакционной способности активированных субстратов в сильно кислых средах относительным уменьшением, ввиду комплексообразования, их коэффициентов активности, является недостаточным. Вероятно, электрофильная сольватация (степень которой зависит, конечно, от нуклеофильности ядра) изменяет свойства  $\pi$ -электронной системы, существенно понижая её способность к передаче эффектов сопряжения заместителя с реакционным центром. Такой вывод находится в соответствии с результатами корреляционного анализа как на основе уравнения Гаммета-Тафта, так и Коппеля-Пальма.

Эффект указанного типа сольватации должен проявляться сильнее всего в тех положениях ядра, где роль  $\pi$ -электронных вкладов заместителя наибольшая (пара- и орто-). Переходное состояние, по сравнению с исходным, должно при электрофильном замещении нести меньшую плотность электронов на ядре и, соответственно, быть менее сольватированным, с чем связано уменьшение  $f$  донорных субстратов в кислых средах. Некоторый рост  $S$ -эффекта хлора при переходе к кислым средам (табл. 4) может быть объяснён снижением реакционной способности бензола, который, таким образом, под действием сильных протонодоноров в определённой мере, вероятно, лишается роли эталона электронных эффектов.

Орто-сульфирование в системе  $\text{Ph}\sqrt{\text{O}_2} - \text{H}_2\text{SO}_4$  нуждается в специальном рассмотрении. В отсутствие специфических влияний (орто-эффекта) при передаче действия заместителей в орто-положение, кроме мезомерного и индукционного эффектов,

\*

Выпадающая из корреляции точка для винциального изомера — 2,3-диметилбензолсульфокислоты — не учитывалась.

имеющих меото и в мета-положении, должны учитываться эффекты прямого сопряжения и стерических затруднений. Поэтому для разности логарифмов  $f$  замещения в орто- и мета-положения можно записать :

$$\Delta \equiv \lg f_o - \lg f_m = \Delta J + \Delta M + C + S. \quad (8)$$

Полагая, что индукционный и мезомерный эффекты орто-заместителей столь же мало подвержены влиянию среды, как и при мета-пара-раоположении ( см. табл.4 ), получим для разностей величин  $\Delta$ , соответствующих разным средам :

$$\Delta\Delta \equiv \Delta_2 - \Delta_1 \approx (C_2 - C_1) + (S_2 - S_1). \quad (9)$$

Индексы 1 и 2 пусть относятся соответственно к концентрациям серной кислоты 0.9 и 8.0 моль/кг.

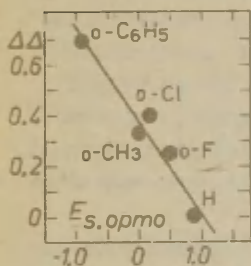


Рис.2

Корреляция  $E_{s,ortho}$  и величин  $\Delta\Delta$ ,  
 $= -0.97$ .

Как показывает рис.2, величины  $\Delta\Delta$  связаны со стерическими константами орто-заместителей  $E_{s,ortho}$  при довольно высоком коэффициенте корреляции. Отсутствующая в литературе константа  $E_{s,ortho}$  для водорода была вычислена из корреляционного соотношения

$E_{s,ortho} = 2.494 - 1.350 \cdot \tau_v$ , ( $\tau = -0.994$ ), связывающего константы орто-заместителей четырёх галогенов и метильной группы с их вандерваальсовскими радиусами ( $\tau_v$ ) :

$E_{s,ortho-H} = 0.87$ .

Осуществление (9) в виде линейной зависимости  $\Delta\Delta$  от  $E_{s,ortho}$  может быть обусловлено тем, что разность  $(C_2 - C_1)$  для всех заместителей или равна нулю (а), или постоянна (б), или же связана линейно с  $E_{s,ortho}$  (в). Возможность выполнения условий (а) и (б) в общем случае следует отвергнуть, основываясь на аналогии с передачей  $G$ -эффектов в пара-положение ( табл.4 ). Однако частный случай  $C_1 \approx C_2 \approx 0$  особых возражений не вызывает, поскольку правдоподобно может быть объяснён стерическими препятствиями сопряжению. Вероятным следует считать и условие (в), учитывая, в частности, доказательства<sup>27</sup>, что величины  $E_{s,ortho}$  линейно связаны преимущественно с резонансными постоянными заместителей.



Какова бы ни была причина выполнения соотношения, представляемого рис.2, отрицательный наклон прямой на этом графике указывает на возрастание пространственных препятствий при переходе в область меньших концентраций серной кислоты. Такие изменения может вызвать сольватация электрофильных активных форм молекулами растворителя, повышающая пространственные требования при орто-замещении. Подобные объяснения понижению выхода орто-замещённых имеютс<sup>я</sup> в литературе<sup>8</sup>. С уменьшением доли растворителя в системе должна возрастать скорость орто-замещения и, вероятно, тем в большей степени, чем объёмистее заместитель в ядре. Однако одновременно усиливается электрофильная сольватация субстрата, которая, как было сказано, должна приводить к уменьшению относительных скоростей в орто-положение и обусловить этим экстремальный характер зависимостей  $f_o$  от состава среды. Менее резкая зависимость  $f_o$  от состава, чем  $f_p$ , объясняется, вероятно, не только взаимодействием этих двух противоположных влияний, но и пониженной ролью резонансных эффектов в орто-положении, по сравнению с пара-<sup>28</sup>.

Таким образом, в качестве причин, определяющих зависимость  $f$  от состава среды, следует назвать в порядке важности электрофильную сольватацию ароматического субстрата, нуклеофильную сольватацию активной формы и неспецифическую сольватацию.

### Э к с п е р и м е н т а л ь н а я   ч а с т ь

Кондуктометрическая методика изучения реакции сульфирования в системе  $H_2SO_4 - PhNO_2$  ранее обоснована<sup>I</sup> и описана I-3 \*.

В области содержаний серной кислоты выше 3 моль/кг относительные реакционные способности в парах толуол : бензол, толуол : дифенил и хлорбензол : бензол устанавливались конкурентным методом. Расчёты велись по формуле

$$k'/k'' = [\lg(a'_o/a'_t)] / \lg(a''_o/a''_t),$$

---

\* Детали изучения сульфирования фторбензола и дифенила вскоре будут опубликованы.



где  $\alpha'_0$  и  $\alpha''_0$  — начальные концентрации участников реакции,  $\alpha'_t$  и  $\alpha''_t$  — конечные их концентрации. Последние определяли анализом с помощью газожидкостной хроматографии нитробензольного слоя по разложению смеси водой. В случае пары толуол : бензол конечную концентрацию бензола устанавливали на основе анализа продуктов сульфирования, подобно описанному ниже. Правильность определений обеспечивалась во всех случаях проверкой по искусственно составленным смесям. Относительные

Таблица 6  
Конкурентное сульфирование в системе  
серная кислота — нитробензол

реакционные способности приведены в табл. 6.

Определение изомерного состава сульфокислот производили с помощью газожидкостной хроматографии их летучих производных: толуол-сульфохлоридов, фторбензолсульфохлоридов, хлорбензол- и дифенилсульфотори-

$[H_2SO_4]$ , моль/кг	Относительные реак- ционные способности	S, %
5.5	толуол : бензол 150	5.3
	толуол : дифенил 1.56	4.5
8.0	толуол : бензол 62	1.6
	толуол : дифенил 1.88	5.8
	хлорбензол:бензол 0.057	16

дов. После разложения сульфосмеси водой серная кислота отделялась баритованием, сульфонаты бария переводились в натриевые или калиевые и далее в сульфохлориды ( $PCl_5$ ,  $100^\circ C$ ). Сульфоторины получали из сульфохлоридов действием фтористого калия в тетрачлорэтаноле или  $CCl_4$  в ампуле,  $145^\circ C$ . Анализ выполняли на хроматографе ЛХМ-8М, колонка из нерж. стали 3 м / 3 мм, твёрдый носитель — хромосорб W AW-DMNS, 45-60 меш, неподвижная фаза — 2% полидиэтиленгликольфталата, газ-носитель — гелий, детектор с ионизацией в пламени.

Воспроизводимость аналитической процедуры была обусловлена строгим контролем условий анализа и обработкой хроматограмм на основе отношений высот пиков по заранее сделанным калибровочным графикам, имевшим вид чётких линейных зависимостей:

$$(\% \text{ орто-})/(\% \text{ пара-}) = C \cdot (\text{высота орто-})/(\text{высота пара-}) ,$$

$(\% \text{ мета-})/(\% \text{ пара-}) = \mu \cdot (\text{высота мета-})/(\text{высота пара-})$ .  
Наклоны этих зависимостей варьировали от субстрата к субстрату ( $\sigma$  и  $\mu$ ).

Надёжность методики проверялась по искусственно составленным смесям сульфоксидов, имитировавшим реальные сульфоксиды в условиях наибольшего приближения к ним.

Данные анализа на изомерный состав в каждом случае усреднялись из 3 - 6 определений. Рис. I иллюстрирует результаты около 150 из них.

### Л и т е р а т у р а

1. О.И. Качурин, А.А. Спрыжков, Э.В. Коваленко, Изв. ВУЗ, Химия и хим. технология, 6, 425 (1963).
2. О.И. Качурин, А.П. Зарайский, И. физ. химии, 43, 2402 (1969).
3. О.И. Качурин, А.П. Зарайский, Укр. хим. ж., 38, 1079 (1972).
4. О.И. Качурин, А.П. Зарайский, Тезисы X Украинской республиканской конференции по физической химии, "Наукова думка", Киев, 1972, стр. 43.
5. О.И. Качурин, Укр. хим. ж., 37, 1040 (1971).
6. L.L. Schaleger, F.A. Long, in V. Gold, ed., Advances in Physical Organic Chemistry, vol. 1, London-New York, 1963, p. 1.
7. C.W.F. Kort, H. Cerfontain, Rec. trav. chim., 87, 24 (1968).
8. H. Cerfontain, F.L.J. Sixma, L. Vollbracht, Rec. trav. chim., 82, 659 (1963).
9. A.J. Prinsen, H. Cerfontain, Rec. trav. chim., 88, 833 (1969).
10. H. Cerfontain, A. Telder, Rec. trav. chim., 86, 527 (1967).
11. A.W. Kaandorp, H. Cerfontain, F.L.J. Sixma, Rec. trav. chim., 81, 969 (1962).
12. C.W.F. Kort, H. Cerfontain, Rec. trav. chim., 88, 860 (1969).
13. C.W.F. Kort, H. Cerfontain, Rec. trav. chim., 86, 865 (1967).
14. A.W. Kaandorp, H. Cerfontain, Rec. trav. chim., 88, 725 (1969).
15. H. Cerfontain, A.W. Kaandorp, L. Vollbracht, Rec. trav. chim., 82, 923 (1963).
16. Д.А. Иданов, В.И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Изд-во Ростовского университета, 1966, стр.
17. H. Cerfontain, Mechanistic Aspects in Aromatic Sulfonation and Desulfonation, Interscience Publishers, New York -

London - Sydney - Toronto, 1968, p.31.

18. R.W.Taft, S.Ehrenson, I.C.Lewis, R.E.Glick, J. Am. Chem. Soc., 81, 5352 (1959).
19. R.W.Taft, J. Am. Chem. Soc., 82, 756 (1960).
20. M.Charton, J. Am. Chem. Soc., 91, 624 (1969).
21. Д.Л.Халдна, И.А.Коппель, П.Я.Тальтс, Этот журнал, 9, вып. 2 (32), 383 (1972).
22. И.А.Коппель, В.А.Пальм, Этот журнал, вып. I (27), 291, (1971).
23. Ф.Ф.Ченко, И. физ. химии, 33, 745 (1959).
24. Дж.Пиментел, О.Мак-Келлан, Водородная связь, Мир, М., 1964, стр. 175.
25. T.G.Bonner, R.A.Hancock, P.R.Rolle, G.Yousif, J. Chem. Soc., B, 314 (1970).
26. E.L.Mackor, A.Hofstra, J.H. van der Waals, Trans. Faraday Soc., 54, 186 (1958).
27. M.Charton, J. Am. Chem. Soc., 91, 619 (1969).
28. L.M.Stock, H.C.Brown, in V.Gold, ed., Advances in Physical Organic Chemistry, vol.1, Acad. Press, London - New York, 1963, p.35.

Partial Rate Factors in Sulfonation of Some  
Monosubstituted Benzenes in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  -  $\text{PhNO}_2$   
System

A.P. Zaraisky, O.I. Kachurin

Donetsk Branch of the Physical Chemistry  
Institute, A. S. of the Ukrainian S. S. R.,  
Donetsk

Received December 18, 1972.

S u m m a r y

Isomer distributions in the monosulfonation of toluene and biphenyl in sulfuric acid - nitrobenzene system strongly depend on ratios of the components of the sulfonating system (Fig.1). The dependence is expressed less distinctly for fluorobenzene and chlorobenzene. On the basis of kinetic and competitive reactivity measurements and the orientation data for wide range of the  $\text{PhNO}_2 : \text{H}_2\text{SO}_4$  ratios partial rate factors,  $f$ , have been calculated for meta-, para- and ortho-positions in toluene, biphenyl, fluorobenzene and chlorobenzene (Table 2).

With an increase of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  content the  $f$ 's decrease for electron-donating para- (less for meta-) substituents and increase for electron-withdrawing ones. The more the influence of substituents on nucleophilic reactivity of the attacked positions is pronounced the more significant are these changes. Usual methods of correlation analysis (Tables 3 and 4) for our results and those based on the use of Koppel and Palm equation (7) for kinetic data of sulfonation in sulfuric acid - water system (Table 5) permit to conclude that the medium effects on  $f$ 's are caused by (in order of significance):

- (i) electrophilic solvation of aromatic substrate,
- (ii) nucleophilic solvation of active sulfonating entity, especially in case of the ortho-substitutions (Fig.2),
- (iii) nonspecific solvent interactions.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ МЕТИЛИРОВАНИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ  
5,6-ДИГИДРО-2-ТИОУРАЦИЛОВ

Л. А. Игнатова, Т. И. Овечкина, Б. В. Унковский

Московский ордена Трудового Красного Знамени  
институт тонкой химической технологии имени  
М. В. Ломоносова

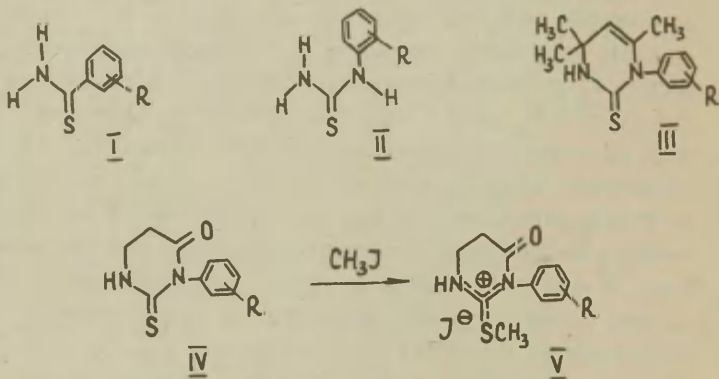
Москва, Г-435, М. Пироговская, 1

Поступило 15 января 1973 г.

Изучена кинетика  $S$ -метилирования замещенных 5,6-дигидро-2-тиоурацилов йодистым метилом в ацетоне при температурах 25, 32,5 и 40°. Определены константы скорости и активационные параметры исследуемой реакции. Влияние заместителей при азоте  $N_3$  цикла на реакционную способность тиюрацилов описывается уравнением Гаммета. Реакционная способность тиюрацилов сопоставлена с реакционной способностью ранее изученных соединений, содержащих тиаамидную группу: арилтиоамидов,  $N$ -арилтиомочевин и тетрагидропиримидинтионов-2. Показано, что несмотря на существенные структурные различия арилтиоамидов и 2-тиоурацилов, их реакционная способность близка и ниже, чем реакционная способность арилтиомочевин и пиримидинтионов. Различие в реакционной способности изученных серий объяснено разной степенью влияния фрагмента, связанного с тиаамидной группой, на реакционную способность атома серы в реакции метилирования.



В работах<sup>1, 2</sup> нами была изучена кинетика метилирования ароматических тиаамидов (I), N-арилтиомочевин (II) и замещенных тетрагидропиридинтионов-2 (III). С целью дальнейшего исследования влияния структуры соединений с тиаамидной группой на их реакционную способность мы изучили кинетику метилирования 3-арил-5,6-дигидро-2-тиоурацилов (IV). Соединения IV так же, как и пиридинтионы III, являются циклическими аналогами N-арилтиомочевин, но отличаются от соединений III наличием в  $\alpha$ -положении к атому азота N<sub>3</sub> электроноакцепторной карбонильной группы. Можно было ожидать, что взаимодействие азота N<sub>3</sub> с указанной группой существенным образом скажется на реакционной способности 2-тиоурацилов в реакциях с электрофильными реагентами. В качестве такой реакции, как и ранее, была выбрана реакция с йодистым метилом.



### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные тиаурацилы IV получали по методике<sup>3</sup>. Все вещества очищали многократной перекристаллизацией из спирта, чистоту контролировали с помощью тонкослойной хроматографии и совпадением констант с литературными. Синтез йодидов 3-арил-2-метилтио-4-оксо-тетрагид-

ропиримидинов (  $\bar{V}$  ), необходимых для построения градуировочных прямых, осуществляли метилированием йодистым метилом в ацетоне при 20°. Свойства и выходы соединений  $\bar{V}$  приведены в таблице 1. Строение  $\bar{V}$  подтверждено данными ИК-спектров. Кинетика метилирования  $\bar{IV}$  изучена при температурах 25, 32,5 и 40°C с использованием кондуктометрического метода <sup>4</sup>. Как и в работах <sup>1,2</sup>, установлена необратимость реакции и отсутствие побочных процессов.

Таблица 1

Гидроидиды 3-арил-2-метилтио-4-окс-тетрагидропиримидинов (  $\bar{V}$  )

Соединение	Заместитель R	Т. пл., °C (из ацетона)	Найдено, %		Брутто формула	Вычислено, %		Выход, %
			N	S		N	S	
a	n-ОСН <sub>3</sub>	155-157	7,2	8,2	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S·HJ	7,4	8,5	78
б	n-СН <sub>3</sub>	202-204	7,5	8,4	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S·HJ	7,7	8,8	82
в	ш-СН <sub>3</sub>	185-186	-	8,7	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S·HJ	-	8,8	85
г	H	172-173	7,9	8,9	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S·HJ	8,1	9,2	88
д	n-Вг	152-153	6,4	7,7	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S·HJ	6,6	7,5	72
е	ш-Сл	185-187	7,3	8,2	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S·HJ	7,3	8,4	77

\* Найдено, %: J 35,3. Вычислено, %: J 35,0

Константы скорости (  $K, \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{сек}}$  ), рассчитанные по формулам для реакций 2 порядка, сохраняют постоянство как по ходу реакции, так и при изменении начальных концентраций тиюрацилов (  $a, \frac{\text{моль}}{\text{л}}$  ) и йодистого метила (  $b, \frac{\text{моль}}{\text{л}}$  ) (табл. 2). Вычисление постоянных линейных уравнений проводили методом наименьших квадратов <sup>6</sup> на ЭВМ "Мир".

Таблица 2

Кинетика метилирования 3-фенил-5,6-дигидро-2-тио-  
урацила ( $\text{IV}_2$ ) в ацетоне при  $25^\circ$  при  $\alpha = 6/2$

$\alpha = 6/2 = 1,87 \cdot 10^{-2} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$				$\alpha = 6/2 = 2,188 \cdot 10^{-2} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$			
$\tau$ , сек	$\frac{1}{R} \cdot 10^4$ , $\text{ОМ}^{-1}$	$x \cdot 10^4$ , $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$	$K \cdot 10^4$ , $\frac{\text{Л}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{СЕК}}$	$\tau$ , сек	$\frac{1}{R} \cdot 10^4$ , $\text{ОМ}^{-1}$	$x \cdot 10^4$ , $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$	$K \cdot 10^4$ , $\frac{\text{Л}}{\text{МОЛЬ} \cdot \text{СЕК}}$
7960	1,02	3,35	2,64	4543	0,90	2,92	2,69
8078	1,08	3,62	2,56	4890	0,96	3,10	2,73
8570	1,11	3,71	2,68	5293	1,02	3,35	2,71
9047	1,18	4,00	2,64	5439	1,04	3,43	2,68
9613	1,23	4,29	2,67	5577	1,06	3,52	2,63
9829	1,25	4,36	2,65	5908	1,11	3,71	2,62
$K_{cp} = 2,65 \pm 0,03$				$K_{cp} = 2,69 \pm 0,03$			

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Реакция 2-тиоурацилов с йодистым метилом протекает по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения по отношению к алкилгалогениду, причем метилирование идет исключительно по атому серы. Этот результат находится в согласии с литературными данными по S-алкилированию тиоамидов различной структуры <sup>7-10</sup> и объясняется специфическими особенностями строения тиоамидной группы, в которой отрицательный заряд локализован на атоме серы <sup>11-15</sup>. Данные по влиянию характера заместителя при атоме азота  $N_3$  2-тиоурацилов на скорость реакции хорошо согласуются с нуклеофильным характером этих соединений: переход от электронодонорных к электроноакцепторным заместителям сопровождается понижением скорости процесса (табл. 3).

Таблица 3

Кинетика метилирования 3-арил-5,6-дигидро-2-тиоурацилов (IV а-е) в ацетоне

Соединение	Заместитель	$K \cdot 10^4$			$E_a$	$\lg A$	$-\Delta S^\ddagger$
		$25^\circ$	$32,5^\circ$	$40^\circ$			
а	$n-OCH_3$	$3,63 \pm 0,03$	$6,82 \pm 0,04$	$11,48 \pm 0,05$	$14,1 \pm 0,8$	6,91	28,9
б	$n-CH_3$	$3,41 \pm 0,02$	$6,35 \pm 0,10$	$10,30 \pm 0,08$	$14,2 \pm 1,0$	6,95	28,7
в	$m-CH_3$	$3,02 \pm 0,02$	$5,60 \pm 0,04$	$9,25 \pm 0,10$	$14,3 \pm 0,6$	6,98	28,6
г	H	$2,67 \pm 0,04$	$4,82 \pm 0,01$	$8,78 \pm 0,09$	$14,5 \pm 0,5$	7,07	28,1
д	$n-Br$	$1,92 \pm 0,02$	-	$5,65 \pm 0,06$	14,7	7,06	28,1
е	$m-Cl$	$1,62 \pm 0,02$	$2,88 \pm 0,04$	$5,04 \pm 0,04$	$14,0 \pm 0,3$	6,49	30,8

На основании данных о температурной зависимости констант скорости реакции были вычислены энергии активации ( $E_a$ ,  $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ ), предэкспоненциальные множители ( $\lg A$ ,  $\frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{сек}}$ ) и энтропии активации ( $\Delta S^\ddagger$ ,  $\frac{\text{кал}}{\text{моль} \cdot \text{град}}$ ).

В реакционной серии 2-тиоурацилов ( $\text{IV a-e}$ ) наблюдается хорошая корреляция значений  $\lg k$  с  $\delta$ -константами Гаммета. Параметры корреляции, найденные для трех температур, приведены в табл. 4

Таблица 4

Параметры корреляции реакционной способности 2-тиоурацилов с  $\delta$ -константами Гаммета

Температура, °C	$-\rho$	$-\lg k$	$z$	$S_0$	$S_p$
25-	0,575	3,575	0,998	0,005	0,018
32,5	0,595	3,310	0,988	0,026	0,053
40	0,592	3,082	0,991	0,021	0,039

С целью выяснения взаимосвязи между спецификой строения и реакционной способностью описанных нами в работах <sup>1,2</sup> и настоящем сообщении различных по структуре тиамидов целесообразно сопоставить значения параметров корреляции, а также активационные параметры в реакционных сериях  $\text{I}-\text{IV}$  (табл. 5).

Значения энергии активации (13-15  $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$ ) свидетельствуют о высокой нуклеофильной способности атома серы тиамидной группы в соединениях  $\text{I}-\text{IV}$ , а низкие значения энтропии активации обусловлены, по-видимому, существенным вкладом в суммарную энтропию активации ( $\Delta S^\ddagger$ ) энтропии сольватации в переходном состоянии, что связано с большей полярностью активированного комплекса по сравнению с исходными структурами, как это показано на схеме, отражающей предполагаемый механизм реакции.



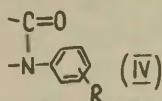
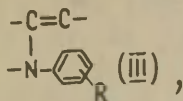
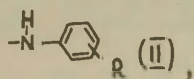
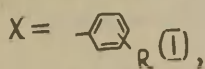
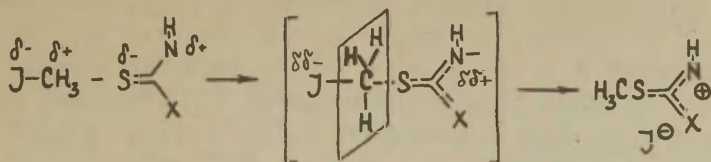
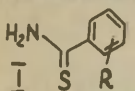
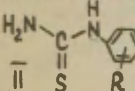
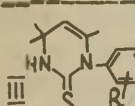
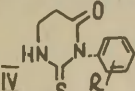


Таблица 5

Сравнительная реакционная способность  
ароматических тиоамидов <sup>1</sup> (I), N-арилтиомочевин<sup>1</sup>  
(II), замещенных тетрагидропиримидинтионов-2 <sup>2</sup> (III) и  
3-арил-5,6-дигидро-2-тиоурацилов в реакции с  
йодистым метилом (ацетом, 25°)

Серия	-ρ	-lgK <sub>0</sub>	R=H		
			E <sub>a</sub>	lgA	-ΔS <sup>‡</sup>
 I	1,048	3,455	14,3±0,6	7,05	28,2
 II	0,927	2,300	14,0±1,5	7,96	24,1
 III	0,722	2,462	13,7±0,1	7,61	25,7
 IV	0,575	3,575	14,5±0,5	7,07	28,1

Кинетические данные, полученные в реакционных сериях  $\overline{\text{I}}$ – $\overline{\text{IV}}$  (табл.5), позволяют оценить степень влияния группировки  $\text{X}$ , связанной с  $\text{C}=\text{S}$ -группой, на нуклеофильные свойства реакционного центра  $\text{N}_3$ . Изученные серии можно условно подразделить на две группы: в первую входят арилтиомочевины ( $\overline{\text{II}}$ ) и пиримидинтионы-2 ( $\overline{\text{III}}$ ), характеризующиеся повышенной реакционной способностью; вторая группа включает арилтиоамиды ( $\overline{\text{I}}$ ) и 2-тиоурацилы ( $\overline{\text{IV}}$ ).

Различие в константах скорости в этих двух группах на порядок объясняется, по-видимому, разной степенью участия атома азота  $\text{N}_3$  в каждой группе в распределении электронной плотности как в исходных молекулах, так и в переходном состоянии. В первой группе (серии  $\overline{\text{II}}$  и  $\overline{\text{III}}$ ) р-электроны азота  $\text{N}_3$  активно вовлечены в р- $\pi$ -взаимодействие с  $\pi$ -электронами  $\text{C}=\text{S}$ -связи, вследствие чего в исходных молекулах на атоме серы локализован значительный отрицательный заряд, повышающий её нуклеофильность; с другой стороны, в сериях  $\overline{\text{II}}$  и  $\overline{\text{III}}$  переходный комплекс обладает меньшей ионностью также благодаря участию р-электронов обоих атомов азота в делокализации заряда. Этим можно объяснить увеличение значений  $\Delta S^\ddagger$  на 2–3 единицы (по сравнению с  $\Delta S^\ddagger$  в сериях  $\overline{\text{I}}$  и  $\overline{\text{IV}}$ ) за счет энтропии сольватации.

Близость значений констант скорости и активационных параметров в сериях  $\overline{\text{I}}$  и  $\overline{\text{IV}}$ , несмотря на существенные различия в структуре этих соединений,

---

\*Следует отметить, что изменение числа метильных групп при  $\text{C}_6$ -атоме пиримидинового цикла практически не оказывает влияния на реакционную способность пиримидинтионов  $\overline{\text{III}}$ <sup>2</sup>, что позволило сравнить реакционную способность соединений  $\overline{\text{III}}$  и  $\overline{\text{IV}}$ .

объясняется, по-видимому, значительной долей участия электронов атома азота  $N_3$  тиюрацилов в  $\rho - \pi$ -взаимодействии с  $\pi$ -электронами  $C=O$  группы, что приближает тиюрацилы  $\text{IV}$  к арилтиоамидам  $\text{I}$ , в которых второй атом азота отсутствует; близкие значения энтропии активации свидетельствуют о существенном выключении мостикового азота в  $\text{IV}$  из делокализации положительного заряда в переходном состоянии.

Напротив, близость активационных параметров арилтиомочевин ( $\text{II}$ ) и пиримидинтионов ( $\text{III}$ ) свидетельствует о малом влиянии алкенильной части цикла в соединениях  $\text{III}$  на нуклеофильность атома серы; следовательно, степень участия мостикового атома азота в енаминном сопряжении с  $C=C$  - связью в тетрагидропиримидинтионах сравнительно невелика.

Интересно сопоставить также значения реакционных констант  $\rho$  в сериях  $\text{I} - \text{IV}$ . Как видно из табл. 5, при переходе от  $\text{I}$  к  $\text{IV}$  константа  $\rho$  монотонно понижается. В работе <sup>1</sup> нами был вычислен коэффициент проводимости  $\pi'$  для  $NH$ -группы в серии арилтиомочевин ( $\text{II}$ ), равный 0,88 (при  $25^\circ$ ), свидетельствующий о высокой степени проводимости этой группой электронных эффектов заместителей в ароматическом ядре.

В циклических аналогах арилтиомочевин-пиримидинтионах ( $\text{III}$ ) и тиюрацилах ( $\text{IV}$ ) значения реакционных констант  $\rho$  существенно ниже (табл. 5). Это связано, по-видимому, с большим отклонением ароматического кольца при азоте  $N_3$  от копланарности с тисамидным фрагментом молекул  $\text{III}$  и  $\text{IV}$  по сравнению с арилтиомочевинами, что уменьшает степень  $\rho - \pi$ -взаимодействия

$\rho$ -электронов мостикового азота с  $\pi$ -электронами ароматического ядра. С другой стороны, проводимость электронных эффектов заместителей снижается вследствие дополнительного взаимодействия неподеленных электронов азота  $N_3$  с  $C=C$  связью в пиримидинтионах  $\text{III}$  и с  $C=O$  связью в тиюрацилах  $\text{IV}$ , как это обсуждалось выше.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л.А.Игнатова, Г.И.Овечкина, Б.В.Унковский, Реакц. способн. орг. соед., 8, № 3(29), 709(1971).
2. Л.А.Игнатова, Г.И.Овечкина, Н.С.Миненко, Б.В.Унковский, Реакц. способн. орг. соед. 8 № 3(29), 723 (1971).
3. A.C.Glasser, R.M.Doughty, J.Med.Chem., 9(3), 352 (1966).
4. P.Fierens, H.Halleux, Bull.Soc.Chim., Belg., 64, 191 (1955).
5. Н.М.Эмануэль, Д.Г.Кнорре, Курс химической кинетики, М., 1969.
6. Л.М.Батунер, М.Е.Позин, Математические методы в химической технике, Госхимиздат, Л., 1955, стр.488.
7. H.Barret, L.Goodman, K.Ditter, J.Am.Chem.Soc., 70, 1753 (1948).
8. A.Albert, G.Barlin, J., 1962, 3129.
9. J.Okamiya, Nippon Kagaku Zasshi, 86, 315 (1965), CA, 63, 4123 e.
10. В.М.Федосеев, Ю.М.Евдокимов, ЖОХ, 349, 1551 (1964).
11. M.Janssen, The Electronic structure of organic thion compounds, Utrecht, 1959.
12. J.Edward, H.Stollar, Can.J.Chem., 41, (3), 721 (1963).
13. C.Jaksson, J.Sandström, Acta chem.Scand., 24, 2565 (1970).
14. M.Janssen, J.Sandström, Tetrahedron, 20, 2339 (1964).
15. E.Lien, W.Kumler, J.Med.Chem., 11, 214 (1968).

Kinetic Study on Methylation of Some  
Substituted 5,6-Dihydro-2-Thiouracils

L.A. Ignatova, G.L. Ovetchkina,  
B.V. Unkovsky

Moscow M.V. Lomonossov Institute of Fine  
Chemical Technology, Moscow

Received January 15, 1973.

S u m m a r y

Making use of the conductometric method the kinetics of methylation of some substituted 5,6-dihydro-2-thiouracils with methyl iodide in acetone at 25, 32.5 and 40°C have been investigated. The reactions studied obeyed the second-order kinetic equations. For the reactions of thiouracils with  $\text{CH}_3\text{I}$  the rate constants for 3 temperatures have been determined and the activation parameters calculated (Table 3).

The data for the substituents in the benzene ring at  $\text{N}_3$  of the thiouracil cycle obey the Hammett equation (Table 4).

Reactivity of thiouracils was compared with that of previously described compounds having thioamide group, e.g. arylthioamides, N-arylthioureas, and tetrahydropyrimidine thiones (Table 5).

In spite of considerable structural differences between arylthioamides and thiouracils the latter were found to have close reactivities lower than those of arylthioureas and pyrimidines.



# ЭЛЕКТРОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ СЛОЖНОЭФИРНОЙ ГРУППИРОВКИ В ЭФИРАХ п-АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Л.М.Литвиненко, Н.Г.Братчикова, Ю.А.Шаранин, Р.С.Попова,  
А.Ф.Попов

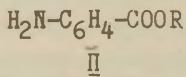
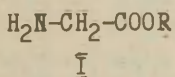
Донецкий государственный университет,  
Донецкое отделение физико-органической химии института  
физической химии им. Л.В.Писаржевского АН УССР

Поступило 18 января 1973 г.

Реакционная способность ряда алкиловых эфиров п-аминобензойной кислоты оценена по скорости взаимодействия их с пикрилбромидом в бензоле и по основности в 45%-ном (по весу) водном диоксане. Сравнение полученных результатов с аналогичными данными для производных анилина указывает на высокую электронную проводимость сложноэфирной группировки ( $\sigma = 0.69$  и  $0.42$ ).

При изучении азот-нуклеофильной реакционной способности эфиров  $\alpha$ -аминокислот (взаимодействие с п-толуолсульфохлоридом в нитробензоле и пикрилбромидом в бензоле при  $25^\circ$ ) было найдено [1,2], что в случае производных глицина (I), а также  $\alpha$ - и  $\beta$ -аланинов проявляется аномально высокая электронная проводимость влияния заместителя R ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{изо-C}_3\text{H}_7$  и трет.- $\text{C}_4\text{H}_9$ ) на реакционный центр (аминогруппа).

С целью дальнейшего исследования обнаруженного явления и выяснения тонкого механизма передачи электронных эффектов через сложноэфирную группировку представляется интересным сопоставление реакционной способности соединений I с данными



по соответствующим эфирам ароматического ряда (соединения типа II) в аналогичных реакциях.

В настоящей работе изучена кинетика взаимодействия эфиров п-аминобензойной кислоты с пикрилбромидом (ПБ) в бензоле при 25° и определена их основность в 45%-ном (по весу) водном диоксане. Для получения однотипных результатов использованы те же заместители, что и в реакционной серии I (в дополнение привлечен ещё н.-бутиловый эфир п-аминобензойной кислоты).

В табл. I приведены результаты по исследованию кинетики реакций двух аминоэфиров (метилового и изопропилового) с ПБ, которые показывают, что скорость процесса, как и в случае взаимодействия замещенных анилинов с пикрилхлоридом [3], описывается уравнением второго порядка. Полученные константы скорости остаются практически постоянными как по ходу процесса, так и с изменением начальных концентраций реагентов

Таблица I  
Кинетика реакции ПБ с аминоэфирами в бензоле при 25°.

$\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3$			$\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$		
Время, час.	Выход, %	$k \cdot 10^3$ , л/моль·сек	Время, час.	Выход, %	$k \cdot 10^3$ , л/моль·сек
$a = 0.01; \quad b = 0.02$			$a = 0.01; \quad b = 0.02$		
2	13.2	1.05	I	9.77	1.50
4	23.4	1.05	3	24.9	1.53
8	38.3	1.08	5	36.0	1.56
15	59.2	1.05	7	42.5	1.48
20	60.2	1.02	II	54.3	1.49
$k_{\text{ср.}} = (1.05 \pm 0.01) \cdot 10^{-3}$			$k_{\text{ср.}} = (1.51 \pm 0.01) \cdot 10^{-3}$		
$a = 0.005; \quad b = 0.05$			$a = 0.005; \quad b = 0.01$		
I	18.0	1.09	4	20.7	1.81
I.5	25.4	1.08	II.5	39.1	1.53
3	43.0	1.02	18	50.1	1.51
4	52.6	1.03	27.5	60.2	1.51
6	65.4	1.00	47	70.8	1.44
$k_{\text{ср.}} = (1.04 \pm 0.01) \cdot 10^{-3}$			$k_{\text{ср.}} = (1.56 \pm 0.06) \cdot 10^{-3}$		

(начальные концентрации в моль/л пикрилбромида и аминоэфира обозначаются соответственно как  $\alpha$  и  $\beta$  ).

Сводные данные по реакциям указанных соединений с ПБ представлены в табл.2, откуда видно, что введение различных заместителей в  $\Pi$  обуславливает заметное изменение химического поведения функциональной аминогруппы. При этом радикалы R изостроения вызывают более ощутимое изменение в значениях констант скорости (ср. № 1, 4 и 5), чем заместители с нормальной цепью (№ 1 – 3).

Таблица 2

Константы скорости<sup>а)</sup> реакций аминоэфиров с ПБ в бензоле и величины  $pK_a$  (в 45%-ном водном диоксане) при 25°.

№ п.п.	R в $H_2N-C_6H_4-COOR$	$k \cdot 10^3$ , л/моль·сек	$pK_a$
1.	$CH_3-$	$1.04 \pm 0.01$	$2.79 \pm 0.07$
2.	$C_2H_5-$	$1.31 \pm 0.01$	$2.82 \pm 0.04$
3.	$C_4H_9-$	$1.48 \pm 0.05$	$2.86 \pm 0.05$
4.	$(CH_3)_2CH-$	$1.53 \pm 0.03$	$2.87 \pm 0.09$
5.	$(CH_3)_3C-$	$2.17 \pm 0.01$	$2.92 \pm 0.09$

а) Приведены средние значения из всех констант, полученных при различных исходных концентрациях реагентов.

Сравнение значений  $pK_a$  (табл.2) показывает, что во влиянии заместителей на реакционный центр в данном случае проявляется та же тенденция, что и по данным нуклеофильной реакционной способности, но выражена она заметно слабее.

На рис. I представлена зависимость между реакционной способностью исследованных аминоэфиров и величинами  $\sigma^*$ , характеризующими индукционное влияние их спиртовой составляющей. Однотипность наблюдаемых закономерностей как для нуклеофильной реакционной способности, так и для основности вне зависимости от характера электрофила и растворителя позволяет сделать вывод, что влияние заместителя на функциональную активность аминогруппы в указанных соединениях не связано с побочными воздействиями каких-либо межмолекулярных ассоциа-

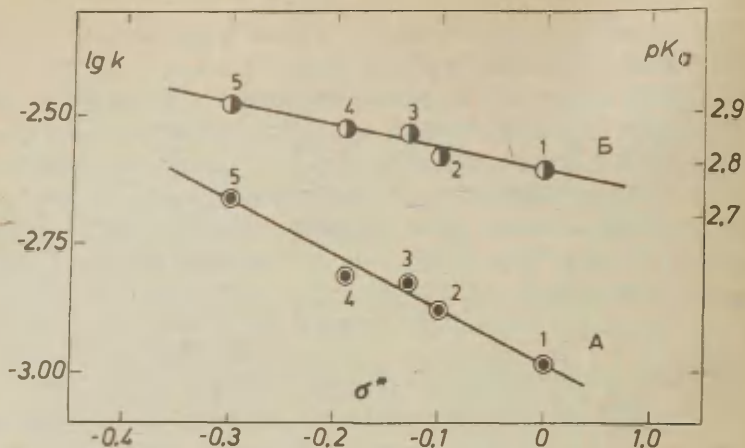


Рис.1. Корреляция значений  $\lg k$  для реакций аминокэфиров с ПБ в бензоле (А) и  $pK_a$  в 45%-ном водном диоксиде (Б) с величинами  $\sigma^*$ . Обозначение точек см. табл.1.

ций и осуществляется исключительно по внутримолекулярному механизму.

Уравнения полученных прямых имеют вид:

$$\lg k = -2.98 - 1.03 \sigma^* \quad (\Delta = 0.024; r = 0.993) \quad (1)$$

$$pK_a = 2.79 - 0.46 \sigma^* \quad (\Delta = 0.031; r = 0.986) \quad (2)$$

Найденные величины  $\rho^*$  (-1.03 и -0.46) количественно характеризуют влияние спиртовой составляющей в рассматриваемых аминокэфирах на их реакционную способность. Если для расчета коэффициента электронной проводимости сложноэфирной группировки в качестве стандартной реакции принять соответствующий процесс с участием замещенных анилинов, то полученные в настоящей работе величины  $\rho^*$  можно связать следующим уравнением

$$\rho^* = \pi'_{-C_6H_4} - \pi'_{-COO-} \cdot \rho_{cm}^* \quad (3)$$

Здесь  $\pi'_{-C_6H_4}$  и  $\pi'_{-COO-}$  — соответственно коэффициенты электронной проводимости бензольного ядра и сложноэфирной группировки, а величина  $\rho_{cm}^*$  равна  $\rho^0$  для аналогичной реакции

оинной серии с участием замещенных анилинов. Принимая, что  $\pi_{\text{C}_6\text{H}_4-} = 0.31[4]$  и значение  $\rho_{\text{ст.}}^*$  в реакции с ПБ равно  $-4.83^*/$ , а для основности оно равно  $-3.56[5]$ , из уравнения (3) находим  $\pi_{\text{COO-}}$ . Этот коэффициент по результатам основности равен  $0.42$ , а по кинетическим данным —  $0.69$ .

Интересно отметить, что полученные величины  $\pi'$  существенно различаются между собой, хотя считается [6], что они должны определяться только природой мостиковой группировки и не зависеть от типа реакционной серии. В настоящее время трудно сказать, чем объясняется наблюдаемое различие этих величин в рассматриваемом случае. Однако здесь можно отметить, что при исследовании проводимости протяженных молекулярных систем типа  $\text{K}_6\text{H}_4\text{M}_6\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ , где  $\text{M} = -\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)-$ , были найдены следующие значения  $\pi'$ : по данным основности  $0.21[7]$ , по данным скорости реакций с п-нитробензолсульфобромидом —  $0.35^{**}/$  и по данным скорости реакций с пикрилхлоридом —  $0.75^{**}/$ .

Если учесть, что проводимость индукционного эффекта через один атом характеризуется величиной  $\pi = 0.388[9]$ , а в рассматриваемой сложноэфирной группировке влияние передается через два атома, то расчетная величина  $\pi_{\text{COO-}}$  должна примерно равняться  $0.15$ . Значительное превышение значений  $\pi'$ , полученных нами, над расчетным свидетельствует о повышенной передающей способности данной группировки. Эта способность в случае реакции с ПБ почти не уступает той, которая была получена из данных по реакционной способности соединений типа  $\text{I}$ . Действительно, с учетом значений  $\rho^* = 1.44$  для реакции эфиров глицина с ПБ [2],  $\pi_{\text{CH}_2-} = 0.388$  и  $\pi_{\text{C}_6\text{H}_4-} = 0.31$  получаем, что расчетная величина  $\rho^*$  для реакции соединений  $\text{II}$ , составляющая  $-1.44 \cdot \frac{0.31}{0.388} = -1.15$ , практически совпадает с экспериментально найденной ( $-1.03$ ). Последнее может быть лишь тогда, когда коэффициенты  $\pi_{\text{COO-}}$  в сериях  $\text{I}$  и  $\text{II}$  достаточно близки между собой.

Повышенная электронная проводимость сложноэфирной груп-

$^*/$ Определено Г.Д.Тицким и А.Е.Шумейко.

$^{**}/$ Рассчитано с использованием результатов работы [8].



пировки в соединениях типа II не может быть обусловлена образованием внутримолекулярной водородной связи, как это предполагалось для соединений типа I [1]. Здесь, вероятно, определенную роль играет механизм сопряжения, как это имеет место при проявлении положительного мостикового эффекта [4,8-10]. Для выяснения вопроса о том, что именно — сопряжение эфирного кислорода с карбонильной группой или карбонильной группы с аминогруппой через бензольное ядро, или то и другое одновременно — ответственно за повышенную электронную проводимость в соединениях типа II, необходимы дополнительные экспериментальные данные.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бензол [11] и ПБ [2] очищали как описано ранее. Алкиловые эфиры п-аминобензойной кислоты получали восстановлением соответствующих эфиров п-нитробензойной кислоты, синтезированных по методу [12]. Далее приведена методика получения трет.-бутилового эфира п-аминобензойной кислоты, типичная для синтеза всех соединений.

В одностороннюю четырехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой, термометром и обратным холодильником, вносят 10 г (0.045 М) трет.-бутилового эфира п-нитробензойной кислоты, 30.4 г (0.135 М) двуххлористого олова и 600 мл этилового спирта. Реакционную массу нагревают на водяной бане до 70-75° и при этой температуре добавляют по каплям 20 мл концентрированной соляной кислоты в течение 40 мин. После получасовой выдержки при той же температуре реакционную массу переносят в стакан и нейтрализуют раствором щелочи до pH = 7-8. Фильтрат, отделенный от неорганических солей, упаривают под вакуумом водоструйного насоса до полного удаления спирта. Осадок трет.-бутилового эфира п-аминобензойной кислоты фильтруют, промывают водой и сушат. Выход — 7.7 г (90% теор.), т.пл. 105-7°.

Все полученные аминоэфиры были очищены кристаллизацией из бензола, водного этанола (1:1) (с обработкой активированным углем), четыреххлористого углерода и снова бензола. Характеристики синтезированных соединений приведены в табл.3.

Таблица 3  
Характеристики аминокэфиров  $H_2N-C_6H_4-COOR$ .

№ п.п.	R	Выход, %	Т.пл.	ИК-спектры, $cm^{-1}$			
				$\nu_{C=O}^{NH}$	$\nu_{C-N}^{NH}$	$\nu_{C=O}$	$\delta_{NH}$
1.	$CH_3-$	86	112 <sup>0</sup> [13]	3417	3509	1710	1620
2.	$C_2H_5-$	82	92 [13]	3415	3510	1705	1620
3.	$C_4H_9-$	84	59.5 [14]	3413	3503	1696	1620
4.	$(CH_3)_2CH-$	85	79 [13]	3414	3510	1700	1620
5.	$(CH_3)_3C-$	90	108.5 [15]	3415	3505	1695	1620

ИК-спектры сняты в хлороформе на спектрофотометре UR-20.

По методике [11] были выделены продукты реакции аминокэфиров с ПБ. Все они получены с количественным выходом и в литературе описаны не были (табл. 4).

Таблица 4  
Продукты реакции эфиров п-аминобензойной кислоты с ПБ общей формулы  $2,4,6-(NO_2)_3C_6H_2NHC_6H_4-COOR^a$ .

№ п.п.	Т.пл.	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
		C	H	N		C	H	N
1.	204-5 <sup>0</sup>	46.68	2.71	15.63	$C_{14}H_{10}N_4O_8$	46.40	2.76	15.48
2.	182-3	47.57	3.17	15.13	$C_{15}H_{12}N_4O_8$	47.80	3.28	14.98
3.	158-9	50.24	4.00	13.74	$C_{17}H_{16}N_4O_8$	50.40	3.96	13.85
4.	170-I	49.15	3.62	14.47	$C_{16}H_{14}N_4O_8$	49.20	3.59	14.35
5.	173-4	50.30	3.94	14.09	$C_{17}H_{16}N_4O_8$	50.40	3.96	13.85

a) Номера соединений соответствуют табл. 3

Методика измерения скорости реакций и способ математической обработки результатов описаны ранее [1, 2, 11]. Для определения констант основности аминокэфиров был использован метод потенциометрического титрования [16].

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л.М.Литвиненко, Ю.А.Шаранин, А.Ф.Попов, А.И.Билоброва, *ЖОрХ*, 8, 2393 (1972).
2. Л.М.Литвиненко, А.И.Билоброва, Ю.А.Шаранин, *ЖОрХ* (в печати).
3. Л.М.Литвиненко, И.Г.Сыроватка, Т.С.Скорописова, С.В.Островская, *Укр.хим.ж.*, 25, 189 (1959).
4. Р.С.Попова, Канд.диссертация, Донецк (1970).
5. Справочник химика, "Химия", М.-Л., 3, 935 (1964).
6. H.Jaffe, *Chem.Revs.*, 53, 191 (1953).
7. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, Р.С.Попова, Л.А.Перельман, ДАН (в печати).
8. Л.М.Литвиненко, Р.С.Попова, А.Ф.Попов, Г.Б.Гороховский, *ЖОрХ*, 7, 800 (1971).
9. В.А.Палы, Основы количественной теории органических реакций, "Химия", Л., 89 (1967).
10. Л.М.Литвиненко, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 1737.
11. Л.М.Литвиненко, Р.С.Попова, *ЖОрХ*, 3, 718 (1967).
12. Вейганд-Хильгетаг, Методы эксперимента в органической химии, "Химия", М., 350 (1968).
13. Словарь орг.соед., 1, 60, 324 (1949).
14. Препаративная органическая химия, ГХИ, М., 368 (1959).
15. R.Adams, *J.Am.Chem.Soc.*, 48, 1769 (1926).
16. В.В.Титов, Н.Г.Коркенева, Р.С.Попова, Л.М.Литвиненко, *Укр.хим.ж.*, 37, 790 (1971).

Attenuation Factor for Ester Group in Esters  
of p-Aminobenzoic Acid

L.M. Litvinenko, M.G. Bratchikova,  
Y.A. Sharanin, R.S. Popova, A.F. Popov

Donetsk State University, Donetsk;  
Donetsk Branch of Physico-Organic  
Chemistry, L.V. Pissarzhevsky Institute  
of Physical Chemistry, A.S. of the Ukr.  
S.S.R., Donetsk

Received January 18, 1973

S u m m a r y

In course of investigations devoted to clarifying the attenuation factor of bridging groups in the stretched molecule systems the reactivity of a series of alkyl esters of p-amino benzoic acid,  $H_2NC_6H_4COOR$ , was studied. The kinetic data of the reactions of esters with picryl bromide in benzene, and basicity for the esters in aqueous dioxan (45% by wt.) at 25°C were found to obey satisfactorily the Taft equation. Comparing the obtained  $\rho^*$  values (-1.03 and -0.46) with the  $\rho^0$  values for the derivatives of aniline in analogous reactions the values of the attenuation coefficient,  $\pi$ , could be estimated for the atom grouping -COO- in the ester part. The  $\pi$ -values (0.69 and 0.42) for the two-armed bridging group considerably exceed that calculated only from the inductive conductivity of atoms ( $\sim 0.15$ ). The fact is probably due to the conjugation between individual molecular fragments.

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ НЕКОТОРЫХ АМИНОПРОИЗВОДНЫХ  
ДИФЕНИЛАМИНА НА ИХ ОСНОВНОСТЬ И ИК-СПЕКТРЫ.

А.Ф.Попов, Р.С.Попова, Л.М.Литвиненко, Н.И.Могила,  
В.А.Селищев, А.А.Яковец

Донецкий государственный университет.  
Донецкое отделение физико-органической химии ин-  
ститута физической химии им.Л.В.Писаржевского  
АН УССР.

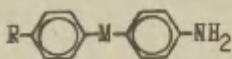
Поступило 18 января 1973 г.

Исследована основность (в 45%-ном водном диоксане) и частоты валентных колебаний N-H (в четыреххлористом углероде) первичной аминогруппы в производных 4-аминодифениламина и 4-аминотрифениламина. Полученные данные (особенно по основности производных 4-аминотрифениламина) показывают, что при введении в молекулу мостикового соединения нескольких акцепторных группировок способность мостикового гетероатома к электродонорному сопряжению, обеспечивающая проявление положительного мостикового эффекта (ПМЭ), может быть исчерпана. После этого электронная проводимость мостикового гетероатома становится значительно ниже (0.2I), чем для метиленового звена.

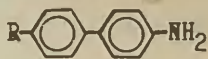
Исследование влияния структуры соединений типа I и II на функциональную активность аминогруппы в них (нуклеофильная реакционная способность [1-3], основность [4,5], частоты валентных колебаний N-H [4]) позволило выяснить ряд интересных закономерностей в передаче электронных эффектов через



протяженные молекулярные системы. Оказалось, что мостиковый гетероатом М, обладающий неподеленными парами электро-



I



II

нов, не только не ослабляет электронное воздействие заместителя R на активность аминогруппы в I по сравнению с производными бифенила (II), но в ряде случаев даже способствует заметному увеличению указанного воздействия. Это явление, названное положительным мостиковым эффектом (ПМЭ), обусловлено существенной ролью электронодонорного сопряжения мостикового гетероатома с соседними бензольными ядрами [2,3], которое изменяется под индукционным воздействием замещенного фенила. При последовательном введении электроотрицательных заместителей в бензольное ядро, не содержащее реакционного центра, может создаться такое положение, когда вся способность к сопряжению мостикового гетероатома будет исчерпана (достижение критического значения величины, обозначаемой как  $\sigma_{кр}^o$  [6]). В этом случае указанный гетероатом из-за смещения электронной пары в сторону электроотрицательного заместителя будет нести некоторый положительный заряд и должен выступать уже в роли изолятора электронных взаимодействий [6-8].

Настоящая работа предпринята с целью количественной оценки проводимости такого рода систем. В качестве объектов исследования были выбраны производные 4-аминодифениламина и 4-аминотрифениламина. Последние соединения представляют особый интерес, поскольку здесь возможно введение нескольких электроотрицательных заместителей в бензольные ядра, не содержащие реакционного центра, без изменения пространственной конфигурации молекулы (см. [8]).

Величины  $\rho^o$ , необходимые для определения коэффициента электронной проводимости мостикового атома азота в производных 4-аминотрифениламина, могут быть получены двумя способами. В соответствии с первым из них исследованные соеди-

Таблица I

Величины  $pK_a$  (в 45%-ном водном диоксане) и частоты валентных колебаний N-H аминов.

№ п.п.	Соединение	$pK_a$	NH <sub>2</sub> - группа		NH - группа
			$\nu_{\text{в. см}^{-1}}$	$\nu_{\text{ас. см}^{-1}}$	$\nu, \text{см}^{-1}$
I.	$4\text{-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2\text{-4}'$	$5.44 \pm 0.04$	3386	3463	3429
2.	$4\text{-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH-C}_6\text{H}_5$	$4.92 \pm 0.01$	3394 <sup>а)</sup>	3471 <sup>а)</sup>	3430
3.	$4\text{-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2\text{-4}'$	$3.97 \pm 0.02$	3401 <sup>а)</sup>	3489 <sup>а)</sup>	3427
4.	$4\text{-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2\text{-2}'$	$3.62 \pm 0.04$	3400	3488	3362
5.	$4\text{-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH-C}_6\text{H}_3\text{-(NO}_2)_2\text{-2',4'}$	$3.11 \pm 0.06$	3407	3495	3347
6.	$4\text{-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH-C}_6\text{H}_2\text{-(NO}_2)_3\text{-2',4',6'}$	$3.46 \pm 0.07$	3407	3496	3312
7.	$4\text{-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N(C}_6\text{H}_4)_2\text{(NH}_2)_2\text{-4',4''}$	$5.30 \pm 0.04$	3391	3473	-
8.	$4\text{-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N(C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-4}'$	$4.67 \pm 0.02$	3393	3476	-
9.	$4\text{-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N(C}_6\text{H}_5)_2$	$3.97 \pm 0.01$	3397	3482	-
10.	$4\text{-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N(C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-4}'$	$3.47 \pm 0.06$	3401	3489	-
11.	$4\text{-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N(C}_6\text{H}_4)_2\text{(NO}_2)_2\text{-4',4''}$	$3.31 \pm 0.08$	3406	3494	-

а) Полученные ранее данные [9] несколько уточнены.

нения условно представляются в виде производных дифениламина, где к центральному атому азота присоединены соответственно п-аминофенильная, фенильная и п-нитрофенильная группировки и при этом получается три величины  $\rho^*$  [8]. По второму способу реакционная способность всех этих соединений сопоставляется со значениями  $\Sigma\sigma^\circ$ , характеризующих индукционный эффект обоих замещенных арилов. Этот прием практически не отличается от первого, однако, он является более наглядным при демонстрации достижения величины  $\sigma_{кр}^\circ$  (или  $\Sigma\sigma_{кр}^\circ$ ) и поэтому будет использован в настоящей работе.

Данные по основности исследованных аминов и максимумы полос поглощения их в области  $3500-3300\text{ см}^{-1}$  приведены в табл. I. Сопоставление величин  $pK_a$  для обеих серий изученных аминов со значениями  $\Sigma\sigma^\circ$  представлено на рис. I, откуда следует, что влияние структуры здесь носит сложный характер.

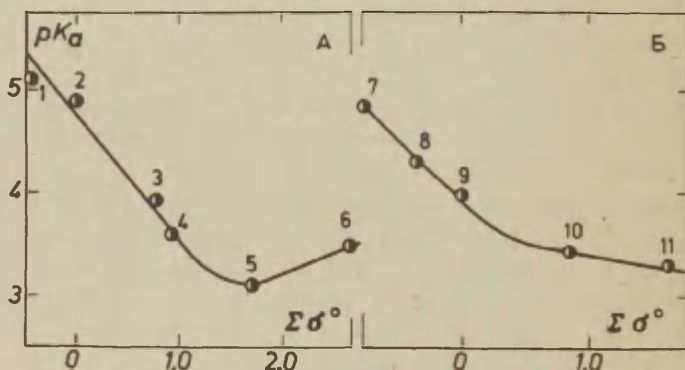


Рис. I. Корреляция между величинами  $pK_a$  аминов и  $\Sigma\sigma^\circ$ .

А — производные 4-аминодифениламина, Б — производные 4-аминотрифениламина. Нумерация точек соответствует табл. I. Для соединений № 1 и 8 введена статистическая поправка  $-0.30$ , а для № 7 —  $-0.48$ , как для диаминов и триаминов соответственно (см. [10]).

Поскольку в каждой из реакционных серий трудно предположить изменение механизма процесса (основность первичной аминогруппы) под влиянием заместителя (ср. [7,8]), то наб-

людаемая картина обусловлена только внутримолекулярным воздействием структуры рассматриваемых соединений на реакционную способность функциональной аминогруппы.

В обеих сериях корреляционная зависимость претерпевает заметный излом, причем на графике А правая ветвь имеет даже положительный наклон. Такой же положительный наклон наблюдался нами ранее и при соответствующей обработке других данных по реакционной способности аминопроизводных дифениламина (взаимодействие их с пикрилхлоридом в бензоле и п-нитробензолсульфобромидом в нитробензоле) [7]. По-видимому, и причины, обуславливающие наблюдаемую картину в настоящем случае те же, что и ранее, а именно: 1) электронное взаимодействие между заместителем и реакционным центром в соединениях № 1-5 осложнено образованием внутримолекулярной водородной связи с участием атома водорода мостиковой иминогруппы и атома кислорода 2'-нитрогруппы в соединениях № 4, 5; 2) существенное изменение геометрии молекулы за счет введения двух орто-нитрогрупп в соединении № 6, что приводит к значительному уменьшению влияния заместителей на функциональную способность первичной аминогруппы, вследствие чего её основность несколько возрастает по сравнению с соединением № 5.

Более чистая картина наблюдается в случае производных трифениламина, где 4- и 4'-заместители стерически не влияют на характер взаимодействия мостикового атома азота с присоединенными к нему бензольными ядрами. Наблюдающийся излом графика в этом случае (рис. I Б) следует связывать только с тем, что способность мостикового гетероатома вступать в сопряжение резко ослабляется в районе  $\sum \sigma^o > 0.5$ .

Математическая обработка полученных данных приводит к корреляционным уравнениям для производных дифениламина\* и трифениламина\*\*/:

---

\* / Без учета точек № 5 и № 6 (рис. I А).

\*\* / Без учета точек № IО и № II (рис. I Б).

$$\rho K_a = (4.93 \pm 0.07) - (1.32 \pm 0.11) \Sigma \sigma^o \quad (S=0.12, r=0.994) \quad (1)$$

$$\rho K_a = (3.96 \pm 0.02) - (1.12 \pm 0.04) \Sigma \sigma^o \quad (S=0.02, r=0.998) \quad (2)$$

Для определения коэффициента проводимости мостикового атома азота в исследуемых соединениях необходимо иметь значение  $\rho_{cm}$  для основности производных 4-аминобифенила в 45%-ном водном диоксиде при 25° (стандартная серия). Это значение было рассчитано нами на основании величины  $\rho = -3.56$  для основности производных анилина в указанном растворителе [11] и коэффициента электронной проводимости бензольного ядра  $-0.27$  [12] (переход от системы бензола к системе бифенила). Сопоставление величин  $\rho^o$  в уравнениях (1) и (2) с  $\rho_{cm} (-0.96)$  показывает, что в рассматриваемых системах отчетливо проявляется ПМЭ. Проявление этого эффекта в производных дифениламина ( $\rho^o = -1.32$ ) несколько выше, чем в производных трифениламина ( $\rho^o = -1.12$ ). Это, по-видимому, следует связывать (см. [3,4]) с некоторым уменьшением электронной плотности на мостиковом атоме азота при замене присоединенного к нему атома водорода (в первом случае) на более электроноакцепторный фенил (во втором).

Уравнение прямой для правой ветви корреляционного графика на рис. 1Б, построенной по двум точкам (№№ 10 и 11) имеет вид:

$$\rho K_a = 3.63 - 0.20 \Sigma \sigma^o \quad (3)$$

Полученная здесь величина  $\rho^o (-0.20)$  позволяет оценить количественно проводимость мостикового атома азота, когда исчерпана его способность к сопряжению, то есть после достижения  $\Sigma \sigma^o_{кр.}$ . Этот коэффициент, обозначаемый как  $Z_N^{kp}$ , оказался равным  $\frac{-0.20}{-0.96} = 0.21$ , т.е. почти в 2 раза ниже, чем для метиленового звена ( $Z_{CH_2}^* = 0.388$  [6]). Отсюда получается, что введение мостикового атома азота, неспособного вступать в сопряжение, ослабляет электронную проводимость молекулярной системы почти в 5 раз.

Полученное значение  $Z_N^{kp}$  интересно сопоставить с электронной проводимостью протонированного атома азота в про-



изводных N-арилглицина (соединения типа  $\text{Ar}\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ ). Сравнение величин  $\rho$  для этой реакционной серии (0.110 [I3]) и для диссоциации кислот типа  $\text{ArCH}_2\text{COOH}$  (0.489 [II]), показывает, что коэффициент  $Z_N^{kp}$  здесь равен 0.22. Совпадение значений  $Z_N^{kp}$ , вычисленных по разным реакционным сериям, позволяет сделать вывод, что независимо от характера реакционной серии (основность аминов или диссоциация карбоновых кислот) и положение электроноакцептора (в ядрах, не содержащих реакционного центра или непосредственно у атома азота) электронная проводимость такого атома азота значительно уступает проводимости метиленового звена.

Таким образом, можно считать установленным факт существенного понижения проводимости гетероатома, если его неподеленная пара электронов уже не способна вступать в сопряжение. Отсюда следует, что проводимость атома существенно зависит от его электронного состояния. Кроме того, тот факт, что электронная (и даже индукционная) проводимость метиленового звена не является самой низкой, ставит новые вопросы при решении проблемы о природе и механизме передачи электронных (в первую очередь индукционного) эффектов в органических соединениях (см. [6]).

При рассмотрении влияния структуры исследуемых соединений на частоты валентных колебаний N-H в них было найдено, что в области  $3500\text{--}3300\text{ см}^{-1}$  для производных 4-аминодифениламина наблюдается три полосы поглощения, а для серии 4-аминотрифениламина — две (табл. I). В последнем случае высокочастотная полоса (в районе  $3500\text{ см}^{-1}$ ) была отнесена к антисимметричным колебаниям ( $\nu_{as}$ ), а низкочастотная (в районе  $3400\text{ см}^{-1}$ ) — к симметричным ( $\nu_s$ ) [4, I4].

Для отнесения же полос поглощения производных 4-аминодифениламина нами были исследованы спектры дифениламина (рис. 2А) и 2,4,6-тринитродифениламина (рис. 2Д), в которых отсутствует первичная аминогруппа, и поглощение обусловлено только валентными колебаниями вторичной аминогруппы. Оказалось, что полоса поглощения этой группы существенно смещается при изменении структуры соединений. Переход от

4,4'-диаминодифениламина (№ I, табл. I) к 4-амино-2',4',6'-три-  
нитродифениламину (№ 6) сопровождается сдвигом на  $117 \text{ см}^{-1}$ .

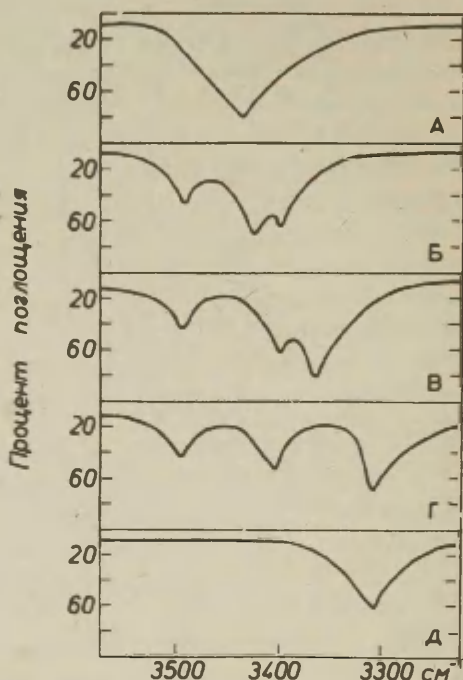


Рис.2. Поглощение производных дифениламина в области  $3500-3300 \text{ см}^{-1}$ . А —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_5$ ;  
Б —  $4\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ -4'; В —  $4\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ -2';  
Г —  $4\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$  - 2',4',6';  
Д —  $2,4,6\text{-(NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$ .

При этом наибольший сдвиг ( $65 \text{ см}^{-1}$ ) наблюдается при переходе от соединения № 3 (табл. I) (см. рис. 2Б) к соединению № 4 (рис. 2В), т.е. когда нитрогруппа перемещается по отношению к мостиковой аминогруппе из пара- в орто-положение. Это обусловлено образованием внутримолекулярной водородной связи (см. [7]), которая усиливается при введении других нитро-

групп (см. табл. I, № 4-6 и рис. 2, В-Д), что, вероятно, связано с увеличением протонодонорных свойств вторичной аминогруппы.

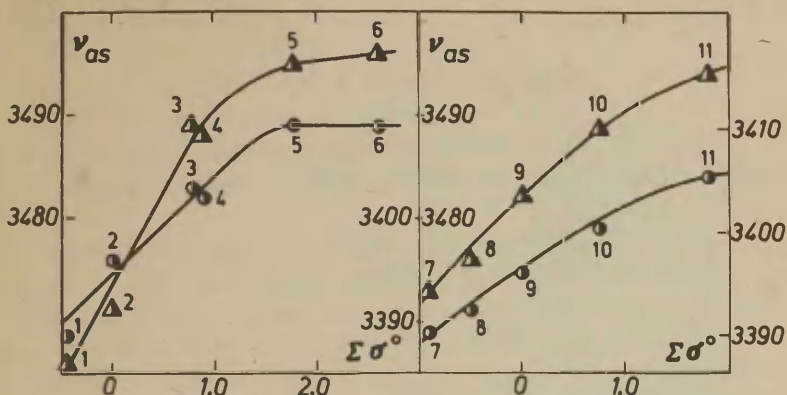


Рис. 3. Корреляция между величинами  $\nu_{as}(\circ)$  и  $\nu_{as}(\Delta)$  и  $\Sigma\sigma^\circ$ . А - производные 4-аминодифениламина, Б - производные 4-аминотрифениламина. Нумерация точек соответствует табл. I.

На рис. 3 приведено сопоставление частот максимумов поглощения первичной аминогруппы в исследуемых соединениях со значениями  $\Sigma\sigma^\circ$ . Полученные зависимости (особенно для  $\nu_{as}$ , как более чувствительных к структурным влияниям [4]) подобны таковым, найденным для основности этих соединений (см. рис. 1). Полная аналогия наблюдается для соединений № 1-6. Что же касается соединений № 7-11, то здесь достижение  $\Sigma\sigma^\circ_{кр.}$  выражено не столь отчетливо, как на рис. 1. Последнее, по-видимому, связано с несколько различной чувствительностью сравниваемых серий к структурным эффектам а следовательно, и различным положением  $\Sigma\sigma^\circ_{кр.}$  для них.

Таким образом, результаты настоящей работы показали (особенно на примере основности производных трифениламина), что для молекулярных систем, обладающих ПМЭ, может быть достигнута величина  $\Sigma\sigma^\circ_{кр.}$  после чего электронная проводи-

мость гетеромостика в них резко падает. Отсюда следует, что все закономерности проявления ПМЭ имеют не только "кинетиическую природу" [12], но и проявляются в термодинамических и спектральных характеристиках полиядерных мостиковых соединений.

### Экспериментальная часть.

Воду [15], диоксан [16], четыреххлористый углерод [17] очищали по известным методикам. Синтез и очистка аминов описаны ранее [7,8].

Для определения констант ионизации аминопроизводных был использован метод потенциометрического титрования раствором HCl [5]. Расчет величин  $pK_a$  был аналогичен описанному ранее [5].

ИК-спектры растворов аминов в четыреххлористом углероде снимались на спектрофотометре ИР-20 с призмой  $LiF$  в области валентных колебаний N-H связи. Растворы готовили объёмным методом непосредственно перед измерением. Для исключения возможной ассоциации аминов [4] концентрации их растворов не превышали  $7 \cdot 10^{-3}$  л/моль. Все спектры сняты по целевой программе № 4. Прибор калибровался по полосам поглощения полистирола и  $NH_3$ . Погрешность в определении частот не превышала  $\pm 1$  см<sup>-1</sup>.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л.М.Литвиненко, Изв.АН СССР, ОХН, 1962, 1737.
2. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, Р.С.Попова, Л.П.Снагощенко, Реакц.способн.орг.соед., 5, 774 (1968).
3. Р.С.Попова, А.Ф.Попов, Л.М.Литвиненко, ЖОрХ, 6, 1049 (1970).
4. Л.М.Литвиненко, Е.В.Титов, Р.С.Чешко, М.В.Щавинская, В.И.Рыбаченко, ЖОрХ, 2, 1857 (1966).
5. Е.В.Титов, Н.Г.Корженевская, Р.С.Попова, Л.М.Литвиненко, Укр.хим.ж., 37, 790 (1971).
6. В.А.Пальм, Основы количественной теории органических

реакций, "Химия", Л. (1967).

7. Л.М.Литвиненко, Р.С.Попова, А.Ф.Попов, ДАН, 193, 593 (1970).
8. Л.М.Литвиненко, Р.С.Попова, А.Ф.Попов, Г.В.Гороховский, ЖОрХ, 7, 800 (1971).
9. Е.В.Титов, Л.М.Литвинено, Н.А.Измайлов, Укр.хим.ж., 27, 481 (1961).
10. А.Альберт, Е.Сергент, Константы ионизации кислот и оснований, "Химия", М.-Л., 130 (1964).
11. Справочник химика, "Химия", М.-Л., 3, 938 (1964).
12. Д.А.Иданов, В.И.Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, изд. РГУ, Ростов-на-Дону, 56 (1966).
13. A. Bryson, N. Davies, E. Serjeant, J. Am. Chem. Soc., 85, 1933 (1963).
14. Л.Веллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, ИЛ, М., 355 (1963).
15. Д.В.Карякин, И.И.Ангелов, Чистые химические реактивы, М., ГХИ, 112 (1955).
16. Современные методы эксперимента в органической химии, ГХИ, М., (1960).
17. А.Вайсбергер, Э.Проскауэр, Дж.Риддик, Э.Тупс, Органические растворители, ИЛ, М., (1958).



Influence of Structure of Some Amino Derivatives of Diphenyl Amine upon Their Basicity and IR Spectra

A.F. Popov, R.S. Popova, L.M. Litvinenko  
N.I. Moghila, V.A. Selistchev,  
A.A. Yakovets

Donetsk State University, Donetsk;  
Donetsk Branch of Physico-organic Chemistry,  
L.V. Pissarzhevsky Institute of Physical  
Chemistry, A.S. of the Ukr.S.S.R., Donetsk

Received January 18, 1973

S u m m a r y

In course of investigations devoted to clarifying the relationships resulted from the positive bridging effect<sup>1-8</sup> (PBE), basicity (in 45% by wt. aqueous dioxan) and the stretching vibrations of the N-H bond of primary amino group in the derivatives of 4-aminodiphenyl amine and 4-aminotriphenyl amine (in  $\text{CCl}_4$ ) have been studied (see Table 1 in the Russian text). The data obtained, especially the  $\text{pK}_a$  values for the derivatives of 4-aminotriphenyl amine, show that some electron-accepting groupings in the molecule of a bridging structure may exhaust the ability of the bridging hetero-atom to conjugate with an electron-donating grouping and so result in no PBE. In such a case the plot of  $\text{pK}_a$  vs.  $\nu$  contains a point of inflexion (see Fig. 1). After the flex the attenuation factor  $Z_N^{\text{kp}}$  is of considerably lower value (0.21) than that for the methylenic group ( $Z_{\text{CH}_2} = 0.338$  by Ref. 6)

# КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОТОНИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОНЕЙТРАЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ.

УШ АЦЕТОН, БЕНЗОЛ, 1,2-ДИХЛОРЕТАН.

П.Я.Тальтс, Ю.Л.Халдна

Тартуский государственный университет, лаборатория  
химической кинетики и катализа, г. Тарту, Эст.ССР.

Поступило 19 января 1972 г.

Дифференциальным кондуктометрическим методом в водной серной кислоте изучено комплексобразование между слабым органическим основанием (ацетон, бензол, 1,2-дихлорэтан) и гидратированным протоном. Вычислены соответствующие константы равновесия ( $pK_\beta$ ).

Изложена аналитическая методика вычисления поправки  $\Delta R$  (на разбавление раствора добавленным слабым основанием).

Использованная аппаратура и методика исследования протонизации электронейтральных органических оснований в водных растворах минеральных кислот описаны в работе<sup>1</sup>.

Ацетон (ч.д.а.) обрабатывался с  $KMnO_4$ , сушился над безводной  $K_2CO_3$  и дважды ректифицировался. Собиралась средняя фракция:  $n_D^{20} = 1,3580$ ,  $d_4^{20} = 0,7910$ . Газо-хроматографический анализ этой фракции (на колонке длиной 2 м, ПЭГ-15М на Celite 545, 45°C) показал, что содержание примесей не превышает 0,1%.

Бензол (х.ч.), промывался концентрированной  $H_2SO_4$ , водой, 1%-ным раствором  $NaOH$  и опять водой. При ректификации собиралась средняя фракция;  $d_4^{20} = 0,8790$ .

1,2-Дихлорэтан (ч.) дважды промывался концентрированной  $H_2SO_4$ , затем трижды дистиллированной водой. Промытый 1,2-ди-

хлорэтан высушивался над безводным  $\text{CaCl}_2$  и дважды ректифицировался. Собиралась средняя фракция,  $n_D^{20} = 1,4435$ . Полученный препарат 1,2-дихлорэтана подвергался газо-хроматографическому анализу на двух разных колонках. (а) длиной 2 м, ПЭГ - 15М на Cellite 545 ( $69^\circ\text{C}$ ) и (б) длиной 2 м ТРИС на К-2 ( $75^\circ\text{C}$ ). По данным этого анализа содержание примесей не превышает 0,1%.

Для приготовления растворов серной кислоты использовались дистиллированная вода и серная кислота марки "х.ч.". Концентрации водных растворов серной кислоты устанавливались по окиси ртути методом весового титрования.

Влияние исследуемых оснований на электропроводность раствора серной кислоты характеризуется величиной<sup>I</sup>

$$y = \frac{1}{S_0} (x_1 - x_2) \quad (1)$$

где  $S_0$  - концентрация добавленного основания (моль/л);  $x_1$  - ожидаемое значение удельной электропроводности раствора, если разбавление основанием  $S$  равносильно разбавлению таким же объемом воды;  $x_2$  - экспериментально полученное значение удельной электропроводности раствора (после добавления основания  $S$ ).

В сообщении<sup>I</sup> показано, что

$$y = \frac{h}{h + K} (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} - \lambda_{\text{SH}^+}) \quad (2)$$

где  $h$  - кислотность раствора (в шкале кислотности, описывающей данную протолитическую реакцию),  $K$  - константа основности основания  $S$  (в той же шкале кислотности),  $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}$  и  $\lambda_{\text{SH}^+}$  - эквивалентные электропроводности  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{SH}^+$  ( $\text{S} \dots \text{H}^+ \text{NH}_2\text{O}$ ) соответственно.

Величина  $y$  (1) вычислялась по уравнению<sup>I</sup>

$$y = \frac{1}{S_0} \left( \frac{k}{R_0 + 4R} - \frac{k}{R_x} \right) \quad (3)$$

где  $k$  - постоянная кондуктометрической ячейки (в  $\text{см}^{-1}$ );  $R_0$  и  $R_x$  - сопротивления электролита до и после добавления

основания  $S$ , (приведенные к одной и той же температуре);  
 $\Delta R$  — изменение сопротивления электролита за счет разбавления раствора.

Стехиометрическая концентрация добавленного основания  $S_0$  вычислялась в случае ацетона исходя из добавленной навески. Концентрация бензола определялась по спектру поглощения раствора из кондуктометрической ячейки, учитывая определенную предварительно зависимость молярного коэффициента погашения бензола от концентрации серной кислоты. Содержание 1,2-дихлорэтана вычислялось исходя из результатов газохроматографического анализа слоя этилбензола, в который экстрагировался 1,2-дихлорэтан из исследуемой водной кислоты (после окончания кондуктометрического эксперимента).

$\Delta R$  вычислялась исходя из эмпирической зависимости между молярностью раствора  $H_2SO_4$  ( $c$ ) и его мольной электропроводности  $\lambda$ <sup>2</sup>

Нами установлено, что в водных растворах серной кислоты при 20°C;  $0,005 \leq c \leq 4,3$

$$\lambda = 810,645 - 894,9785\sqrt[3]{c} - 701,8293c + 94,7262c^2 - 6,2356c^3 + 1548,82 \lg(I + c) \quad (4)$$

при 20°C;  $3,6 \leq c \leq 12,3$

$$\lambda = 2586,67c^{-3} - 4149,23c^{-2} + 2552,7c^{-1} - 256,666 + 7,31937c \quad (5)$$

при 25°C;  $0,002 \leq c \leq 4,3$

$$\lambda = 897,447 - 992,991\sqrt[3]{c} - 553,646c + 65,1127c^2 - 3,623877c^3 + 1442,956 \lg(I + c) \quad (6)$$

(в области  $c = 0,003 + 0,1$  максимальная ошибка доходит до 4,2%)

при 25°C;  $4,3 \leq c \leq 12,1$

$$\lambda = -11429,06c^{-1} + 3573,24c^{-2} + 1105,52c^{-1} - 130,9279 + 3,267225c \quad (7)$$

Вычисленные по этим эмпирическим формулам значения  $\lambda$  совпа-

дают со соответствующими экспериментальными значениями  $\lambda^2$  с ошибкой, не превышающей 2% (отн.)

Из вышеприведенной (соответствующей) эмпирической зависимости  $\lambda$  от  $c$  вычислялся

$$\varphi = \frac{dR}{dc} = - \frac{R_0^2}{k} \cdot \frac{d(\lambda c)}{dc} \cdot 10^{-3} \quad (8)$$

для исходной концентрации кислоты ( $c$ ). Принимая  $\varphi = \text{const.}$  для узкого интервала значений  $c$ , получим

$$\Delta R = \varphi \Delta c \quad (9)$$

где  $\Delta c$  – изменение концентрации кислоты ( $c$ ) из-за разбавления раствора основанием  $S$ :

$$\Delta c = c \frac{\Delta V}{V + \Delta V} \quad (10)$$

где  $V$  – объем раствора кислоты в кондуктометрической ячейке (л);  $\Delta V$  – увеличение объема (л) за счет добавления  $G$  г основания  $S$ :

$$\Delta V = 10^{-3} G \cdot d_S^{-1} \quad (11)$$

где  $d_S$  – плотность основания  $S$  в чистом виде (при вычислении  $\Delta V$  (II) пренебрегают контракцией раствора).

В табл. I приведены зависимости  $y$  (3) и  $\Delta R \cdot (R_x - R_0)^{-1}$  от концентрации  $H_2SO_4$ . На рис. I, 2 приведены зависимости

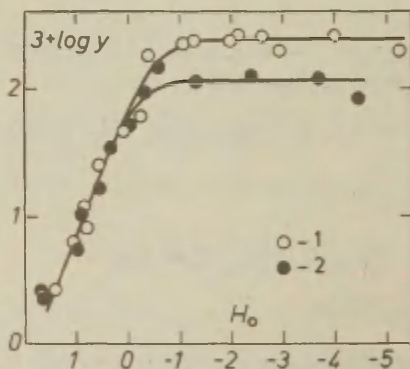


Рис. I. Зависимость  $\log y$  от  $H_0^3$   
I – 1,2-дихлорэтан (25°C)  
2 – бензол (20°C).



$\log y$  от функции кислотности  $H_o^3$ . Следует отметить, что выбор функции кислотности  $H = -\log h$  в данном случае не

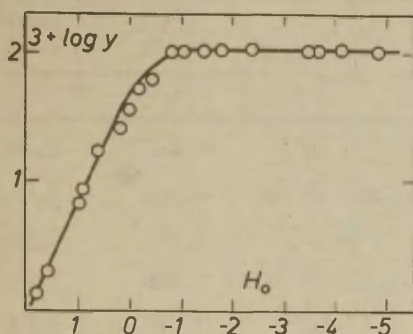


Рис. 2. Зависимость  $\log y$  ацетона ( $20^\circ\text{C}$ ) от  $H_o^3$ .

оказывает сколько-нибудь значительного влияния на численные значения  $pK$ :

$$pK = H - \log \left( \frac{\Delta\lambda \cdot 10^{-3}}{y} - 1 \right) \quad (I2)$$

так как в разбавленных растворах кислоты (где  $y \neq \Delta\lambda \cdot 10^{-3}$ ) значения всех функций кислотности практически совпадают<sup>4</sup>. Входящее в (I2)

$$\Delta\lambda = \lambda_{H_3O^+} - \lambda_{SH^+} \quad (I3)$$

определялось как максимальное значение  $y \cdot 10^3$  в концентрированных растворах кислоты (см. рис. I).

Из данных, приведенных в табл. I, вычислялись значения  $pK$  (I2), принимая  $H = H_o^3$  (см. табл. 2). Эти значения  $pK$  характеризуют, по всей вероятности, реакцию комплексообразования<sup>4</sup>:

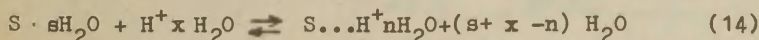


Таблица I

Зависимость значений  $\frac{\Delta R}{R_x - R_c}$  и  $\gamma$  от концентрации серной кислоты.

Основание	% $H_2SO_4$ по массе	$S_0$ (моль/л)	$\frac{\Delta R}{R_x - R_c}$	$\gamma \cdot 10^3$
I	2	3	4	5
Ацетон, 20°C	0,090	$2,45 \cdot 10^{-2}$	0,260	1,09
	0,090	$4,90 \cdot 10^{-2}$	0,268	1,04
	0,164	$2,45 \cdot 10^{-2}$	0,251	1,93
	0,164	$4,90 \cdot 10^{-2}$	0,258	1,85
	0,56	$2,45 \cdot 10^{-2}$	0,239	5,84
	0,56	$4,90 \cdot 10^{-2}$	0,218	6,51
	0,77	$2,45 \cdot 10^{-2}$	0,247	7,32
	0,77	$4,90 \cdot 10^{-2}$	0,246	7,31
	0,99	$2,45 \cdot 10^{-2}$	0,247	9,14
	0,99	$4,90 \cdot 10^{-2}$	0,247	9,07
	1,91	$2,45 \cdot 10^{-2}$	0,249	16,53
	1,91	$4,90 \cdot 10^{-2}$	0,250	16,30
	3,70	$2,45 \cdot 10^{-2}$	0,260	30,10
	3,70	$4,90 \cdot 10^{-2}$	0,270	28,32
	4,93	$2,45 \cdot 10^{-2}$	0,284	35,43
	4,93	$4,90 \cdot 10^{-2}$	0,293	33,58
	7,28	$2,45 \cdot 10^{-2}$	0,276	51,91
	7,28	$4,90 \cdot 10^{-2}$	0,285	49,27
	10,41	$2,45 \cdot 10^{-2}$	0,290	60,85
	10,41	$4,90 \cdot 10^{-2}$	0,297	58,21
	15,56	$2,45 \cdot 10^{-2}$	0,183	116,9

продолжение таблицы I

I	2	3	4	5
	15,56	$4,90 \cdot 10^{-2}$	0,184	115,2
	19,59	$2,45 \cdot 10^{-2}$	0,186	100,4
	23,55	$2,45 \cdot 10^{-2}$	0,148	102,6
	30,00	$2,45 \cdot 10^{-2}$	0,023	136,1
	38,21	$2,45 \cdot 10^{-2}$	-0,171	148,9
	38,21	$4,90 \cdot 10^{-2}$	-0,168	151,1
	51,04	$2,45 \cdot 10^{-2}$	-0,387	152,5
	52,80	$2,45 \cdot 10^{-2}$	-0,593	128,6
	57,00	$2,45 \cdot 10^{-2}$	-0,538	116,3
	62,40	$2,45 \cdot 10^{-2}$	-4,841	114,0
Бензол, 20°C	0,107	$1,36 \cdot 10^{-2}$	0,169	2,68
	0,115	$1,18 \cdot 10^{-2}$	0,205	2,24
	0,48	$1,27 \cdot 10^{-2}$	0,293	4,73
	0,79	$8,40 \cdot 10^{-3}$	0,153	16,58
	2,02	$2,00 \cdot 10^{-2}$	0,381	11,44
	2,81	$1,04 \cdot 10^{-2}$	0,222	34,17
	4,57	$1,03 \cdot 10^{-2}$	0,242	49,66
	8,05	$8,25 \cdot 10^{-3}$	0,221	91,62
	12,51	$6,55 \cdot 10^{-3}$	0,177	148,2
	22,98	$9,48 \cdot 10^{-3}$	0,171	110,1
	38,20	$5,95 \cdot 10^{-3}$	-0,205	154,5
	53,00	$7,85 \cdot 10^{-3}$	-0,982	117,7
	59,55	$4,49 \cdot 10^{-3}$	-3,674	82,44

продолжение таблицы I

I	2	3	4	5
1,2-дихлорэтан 25°C	0,187	$2,09 \cdot 10^{-2}$	0,218	3,08
	0,188	$1,74 \cdot 10^{-2}$	0,245	2,67
	0,465	$1,74 \cdot 10^{-2}$	0,224	6,37
	0,518	$2,38 \cdot 10^{-2}$	0,240	6,38
	1,01	$1,72 \cdot 10^{-2}$	0,227	12,05
	1,98	$5,81 \cdot 10^{-3}$	0,199	26,09
	4,41	$1,60 \cdot 10^{-2}$	0,232	47,03
	7,39	$1,69 \cdot 10^{-2}$	0,277	59,79
	9,87	$7,40 \cdot 10^{-3}$	0,135	180,0
	19,77	$8,22 \cdot 10^{-3}$	0,109	223,5
	22,6	$7,62 \cdot 10^{-3}$	0,094	215,6
	32,3	$1,23 \cdot 10^{-2}$	-0,0170	243,4
	34,60	$2,13 \cdot 10^{-2}$	-0,003	257,5
	41,07	$6,77 \cdot 10^{-3}$	-0,145	253,7
	55,83	$7,79 \cdot 10^{-3}$	-0,293	255,1
	57,5	$7,79 \cdot 10^{-3}$	-0,643	250,6
	65,4	$2,05 \cdot 10^{-3}$	-0,395	219,5

где S - добавленное основание. В условиях практического постоянства активности воды ( $a_{H_2O}$ ) положение равновесия (14) определяется только кислотностью среды и<sup>4</sup>

$$pK_p = -\log \frac{n [S \cdot nH_2O]}{[S \dots H^+ nH_2O]} \quad (15)$$

Следовательно, для изученных соединений найденные значения  $pK = pK_p$ . Такая интерпретация значений  $pK$  из табл. 2 по-види-

Таблица 2

Значения рК исследованных оснований

Основание и $\Delta\lambda$ (IЗ)	% $\text{H}_2\text{SO}_4$	рК
I	2	3
Ацетон (20°C) $\Delta\lambda = 148$	0,090	-0,32
	0,164	-0,53
	0,56	-0,39
	0,77	-0,32
	0,99	-0,34
	1,91	-0,39
	3,70	-0,48
	4,93	-0,54
	7,26	-0,48
Среднее значение		$\text{pK}^* = -0,42 \pm 0,09$
Бензол (20°C) $\Delta\lambda = 150$	0,107	-0,04
	0,115	-0,16
	0,48	-0,49
	0,79	-0,15
	2,02	-0,38
	2,81	-0,19
	4,57	-0,28
	8,05	-0,10
Среднее значение		$\text{pK}^* = -0,21 \pm 0,09$



I	2	3
1,2-дихлорэтан (25°C)	0,187	-0,45
$\Delta\lambda = 256$	0,188	-0,58
	0,465	-0,59
	0,518	-0,59
	1,01	-0,47
	1,10	-0,71
	1,98	-0,41
	4,41	-0,60
	7,39	-0,76
Среднее значение	$pK^* = -0,57 \pm 0,09$	

\*) - у средних значений  $pK$  приведен доверительный интервал для  $P=0,95^{II}$

тому не вызывает возражений в случае ацетона<sup>4,5</sup>. Что касается бензола и 1,2-дихлорэтана, то эти соединения считаются очень слабыми основаниями<sup>6</sup>. Но это относится к основности этих соединений в смысле завершеного кислотно-основного взаимодействия: так для бензола  $pK_a = -23$  (оценка)<sup>7</sup>. С другой стороны, исследование водородного обмена привело к гипотезе о комплексах между ароматическим углеводородом и кислотой  $Ar.HA$ . В настоящее время существование таких  $\pi$ -комплексов не вызывает сомнений<sup>8</sup>. Относительно алкилгалогенидов тоже известно, что они способны к образованию водородных связей с донорами протонов<sup>9,10</sup>, хотя и эти водородные связи весьма слабые (в случае применения фенола в качестве кислоты - около 1 ккал/моль)<sup>9</sup>.

## Л и т е р а т у р а

1. Ю.Л.Халдна, Х.И.Куура, Э. физ. химии, 41, 2787(1967).
2. R.Naase, P.-F.Sauermann, K.-H.Drucker, Zeitschr. f. phys. Chem.(Fr.a.M.), 48, 206 (1966).
3. М.И.Винник, Успехи химии, 35, 1922 (1966).
4. Ю.Л.Халдна, Реакционная способность органических соединений 5, 489 (1968).
5. Ю.Л.Халдна, Х.И.Куура, Реакционная способность органических соединений, 3, 187(1966).
6. E.M.Arnett, in Progress in Physical Organic Chemistry, Ed. by S.G.Cohen, A.Streitwieser, R.W.Taft Jr., Interscience Publishers, A Division of John Wiley and Sons, N.Y., London, 1, 223 (1963).
7. A.J.Kresge, H.J.Chen, L.E.Hakka, J.E.Kouba, J.Am. Chem. Soc., 93, 6174 (1971).
8. А.И.Шагенштейн, Изотопный обмен и замещение водорода в органических соединениях, Изд. АН СССР, Москва(1960)
9. R.West, D.L.Powell, L.S.Whatley, M.K.T.Lee, R. von R.Schleyer, J.Am.Chem. Soc. 84, 3221 (1962).
10. Г.В.Сандул, В.С.Куц, В.Д.Походенко, Теср. и эксп.химия, 7, 658(1971).
11. В.В.Налимов, Применение математической статистики при анализе вещества, Физмашгиз, Москва (1959).

Basicity Studies of Organic Compounds  
by Conductometric Method. VIII. The Proto-  
nation of Acetone, Benzene and 1,2-Dichloro-  
ethane

P. Talts, U. Haldna

Chemistry Department, Tartu State University,  
Tartu, Estonian SSR

Received January 19, 1973

S u m m a r y

The conductometric method, described pre-  
viously<sup>1</sup> has been used for the estimation of the basicity  
of following compounds: acetone (20°C), benzene (20°C),  
and 1,2-dichloroethane (25°C). The respective pK values  
are listed in Table 2. It appears very likely that these  
pK-s are the equilibrium constants for the reaction (14).  
This means that all bases studied (S) form complexes  
 $S \cdots H^+ nH_2O$  in the system  $H_2O-H_2SO_4$ .

УДК 547.572:543.878+547.562.1

ПРОТОНОАКЦЕПТОРНАЯ СПОСОБНОСТЬ  
ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ МЕТИЛКЕТОНОВ  
ПРИ ОБРАЗОВАНИИ Н-КОМПЛЕКСОВ С ФЕНОЛОМ

Л.П.Пивоваревич, Л.А.Кутуля, Д.Н.Суров, С.В.Цукерман  
В.Ф.Лаврушин

Харьковский государственный университет им. А.М.Горького  
Кафедра органической химии  
Харьков, УССР

Поступило 22 января 1973 г.

Измерены изменения частоты валентных колебаний гидроксильной группы фенола ( $\Delta \nu_{OH}$ ) в растворах четыреххлористого углерода, происходящие при образовании водородной связи с карбонильной группой замещенных ацетофенонов и их тиофеновых аналогов, а также 3-ацетилтиофена, 2-ацетилфурана и 2-ацетилселенофена. Все изученные соединения образуют с фенолом прочные водородные связи ( $-\Delta H = 3,16 - 6,43 \text{ Ккал/М}$ ). Показано, что существует сильное взаимодействие нитро- или ацетильной групп, находящихся в  $\beta$ -положении тиофенового ядра, с гетероатомом, в связи с чем электронные эффекты заместителей в рядах тиофена и бензола могут существенно отличаться. С помощью корреляционного анализа выявлена большая проводимость эффекта сопряжения системой тиофена по сравнению с бензольным ядром. Для замещенных ацетофенонов и 2-ацетилтиофенов имеется линейная зависимость между величинами  $\Delta \nu_{OH}$  и  $pK_a$ , определенными ранее в водных растворах серной кислоты.

Ранее нами была исследована протонноакцепторная способность замещенных 2-ацетилтиофена и некоторых его аналогов в водных растворах серной кислоты<sup>1,2</sup> и показано, что система тиофена

является лучшим проводником электронных влияний заместителей, в особенности прямого полярного сопряжения, по сравнению с бензольным ядром<sup>2</sup>. Интересно было выяснить, является ли эта особенность характерной только для реакции протонирования гетероароматических метилкетонов в сильноокислых средах, или закономерна и для других процессов с их участием. Это побудило нас исследовать протоноакцепторную способность замещенных ацетофенонов и 2-ацетилтиофенов (см. табл. I) при образовании водородных связей. Для ее характеристики мы использовали измерения смещений частоты валентных колебаний гидроксильной группы фенола ( $\Delta\nu_{\text{OH}}$ ), происходящих при взаимодействии с карбонильной группой изучаемых метилкетонов. Аналогичный метод был применен при исследовании относительной основности  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных кетонов — халконов и их гетероциклических аналогов<sup>3</sup>.

Представляло интерес также проследить, как изменяется прочность образуемых фенолом Н-комплексов при замене в ацетофеноне бензольного ядра пятичленными гетероциклическими радикалами, в связи с чем были измерены величины  $\Delta\nu_{\text{OH}}$  для 2-ацетилфурана, 2-ацетилселенофена и 3-ацетилтиофена.

### Экспериментальная часть

Замещенные ацетофеноны, продажные продукты, очищались многократной перегонкой в вакууме или кристаллизацией.

2-Ацетилтиофены, 2-ацетилфуран и —селенофен синтезировали и очищали, как описано в<sup>1,2</sup>. 4-Нитро- и 5-нитро-2-ацетилтиофены получали по<sup>4</sup>, 3-ацетилтиофен — по методике<sup>5</sup>.

Четыреххлористый углерод чистили, как описано в<sup>6</sup>.

Измерение величин  $\Delta\nu_{\text{OH}}$  проводили в растворе  $\text{CCl}_4$  на приборе ИКС-14А (призма  $\text{LiF}$ ) в кюветах с толщиной слоя 0,1 см (окошки  $\text{LiF}$ ) при температуре  $20 \pm 2^\circ \text{C}$ ; концентрация кетонов в исследуемых растворах составляла 0,12М, фенола — 0,02М. Для нитрокетонов в связи с их ограниченной растворимостью использовали растворы меньшей концентрации при сохранении постоянства соотношения кетон/фенол и измерения проводили при толщине слоя 1 см. Во всех случаях в кювету сравнения помещали раствор кетона той же концентрации, что и в исследуемом растворе.



При использованных концентрациях фенол в растворах неассоциирован <sup>7</sup>, и, благодаря значительному избытку кетона, в применяемых условиях образуются Н-комплексы состава 1:1 <sup>8</sup>. Величины  $\Delta\nu_{\text{ОН}}$  определяли методом коннод не менее, чем в десяти независимых опытах. Результаты обрабатывали статистически с доверительной вероятностью 0,95.

### Обсуждение результатов

Полосы  $\nu_{\text{ОН}}$  комплексов кетон-фенол обладают некоторой асимметрией и сравнительно большой шириной (например, для ацетофенона  $\Delta\nu_{1/2} \approx 200 \text{ см}^{-1}$ ), что сохраняется при измерении спектров в различных растворителях (Рис. I). В литературе существует несколько точек зрения о причинах асимметрии полос  $\nu_{\text{ОН}}$  Н-комплексов с кетонами <sup>9,10</sup>, однако этот вопрос еще не решен.

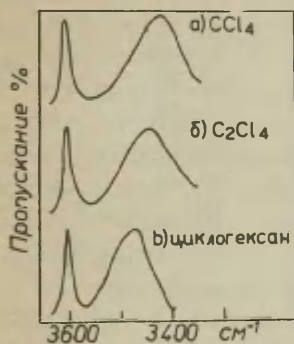


Рис. I

ИК спектр системы ацетофенон+фенол+растворитель:

- а) Четыреххлористый углерод,
- б) тетрахлорэтилен,
- в) циклогексан.

Так как проявление асимметрии полосы  $\nu_{\text{ОН}}$  комплексов в применяемых нами условиях минимально, то оно не мешает решению поставленных в настоящей работе задач. Кроме того, как мы установили, величины  $\Delta\nu_{\text{ОН}}$  исследуемых соединений, определенные методом коннод, не изменяются с концентрацией основания (в пределах 0,03 - 0,25 М) или толщиной слоя раствора при постоянном соотношении кетон-фенол.

Величины  $\Delta\nu_{\text{ОН}}$  для исследуемых метилкетонов представлены в табл. I, там же приведены энергии соответствующих водородных связей ( $\Delta H$ ), рассчитанные по уравнению Баджера-Бауэра <sup>II</sup>, применимость которого для Н-комплексов фенола с гетероароматическими кетонами показана в работе <sup>6</sup>.

Таблица I  
Величины  $\Delta\nu_{\text{OH}}$  и энергии связи для Н-комплексов фенола  
с гетероароматическими метилкетонами

№п/п	Соединение	$\Delta\nu_{\text{OH}}$ ( $\text{см}^{-1}$ )	$-\Delta H$ (Ккал/ М)
I	Ацетофенон	$197 \pm 1$	5,46
II	4-Метилацетофенон	$207 \pm 1$	5,73
III	4- <i>t</i> -Бутилацетофенон	$214 \pm 1$	5,93
IV	4-Фенилацетофенон	$197 \pm 2$	5,46
V	4-Метоксиацетофенон	$220 \pm 1$	6,09
VI	4-Этоксиацетофенон	$220 \pm 2$	6,09
VII	4-Хлорацетофенон	$176 \pm 1$	4,88
VIII	4-Бромацетофенон	$177 \pm 1$	4,90
IX	4-Нитроацетофенон	$138 \pm 2$	3,82
X	3-Нитроацетофенон	$143 \pm 2$	3,96
XI	2-Ацетилтиофен	$196 \pm 2$	5,43
XII	5-Метил-2-ацетилтиофен	$208 \pm 1$	5,76
XIII	5-Этил-2-ацетилтиофен	$210 \pm 1$	5,82
XIV	5-Метокси-2-ацетилтиофен	$232 \pm 2$	6,43
XV	5-Фенил-2-ацетилтиофен	$203 \pm 1$	5,62
XVI	5-Хлор-2-ацетилтиофен	$186 \pm 1$	5,15
XVII	5-Бром-2-ацетилтиофен	$183 \pm 2$	5,07
XVIII	4-Бром-2-ацетилтиофен	$174 \pm 1$	4,82
XIX	5-Исд-2-ацетилтиофен	$182 \pm 1$	5,04
XX	5-Нитро-2-ацетилтиофен	$125 \pm 2$	3,46
XXI	4-Нитро-2-ацетилтиофен	$114 \pm 2$	3,16
XXII	2-Ацетилфуран	$205 \pm 1$	5,68
XXIII	2-Ацетилселенофен	$201 \pm 2$	5,57
XXIV	3-Ацетилтиофен	$214 \pm 2$	5,93

Из данных табл. I следует, что изученные метилкетонны образуют с фенолом довольно прочные водородные связи с энергией ( $-\Delta H$ ) 3,16 – 6,43 Ккал/ М.

\*) В работе <sup>12</sup>  $\Delta\nu_{\text{OH}}$  ацетофенона =  $205 \text{ см}^{-1}$ .

Рассматривая зависимость между химическим строением кетонов и их способностью образовывать Н-связи, можно отметить, что замена фенила в ацетофеноне ( I ) на 2-фурил ( XXII ) или 2-селениенил ( XXIII ) вызывает значительное увеличение  $\Delta\nu_{\text{Н}}$ , тогда как 2-тиенил ( XI ) оказывает несколько меньший эффект. По своему влиянию на прочность водородных связей, а, следовательно, и на основность исследуемых метилкетонов гетероароматические радикалы располагаются в ряд:

2-фурил > 2-селениенил > 2-тиенил  $\approx$  фенил.

Таким образом, подтверждается закономерность, отмеченная ранее в работе <sup>13</sup> при исследовании водородных связей  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонов, у которых карбонильная группа расположена рядом с гетероциклическим радикалом.

Влияние заместителей в тиюфеновом и бензольном ядрах на протоноакцепторную способность исследуемых метилкетонов в общем соответствует их электронной природе: алкил- и алкоксигруппы приводят к увеличению основности, галогены и нитрогруппа вызывают противоположный эффект. Как и при исследовании протолитического равновесия <sup>2</sup>, бром в положении 4 тиюфенового цикла оказывает более сильное акцепторное действие, чем в положении 5. Сильное электроакцепторное влияние нитрогруппы для ацетофенонов, как и следовало ожидать, в большей степени проявляется для п-изомера, чем для мета.

Из полученных величин  $\Delta\nu_{\text{ОН}}$  для изомерных нитро-2-ацетилтиофенов (соед. XX и XXI) видно, что введение нитрогруппы в тиюфеновое ядро оказывает еще больший эффект; однако в этом случае 4-нитропроизводное (аналогичное м-изомеру ацетофенона) обладает меньшей протоноакцепторной способностью, чем 5-нитроизомер (подобен п-изомеру). Аномальное поведение нитро-2-ацетилтиофенов, по-видимому, связано с проявлением так называемого эффекта взаимодействия заместителя с гетероатомом <sup>14</sup>. 4-Нитрогруппа, обладающая более сильным электроакцепторным эффектом, чем ацетильная, вследствие сопряжения с гетероатомом, ослабляет его электронодонорное влияние, что резко снижает взаимодействие последнего с реакционным центром — ацетильной группой, которое играет существенную роль для всех остальных исследуемых производных 2-ацетилтиофена.

В случае, если нитрогруппа находится в 5 положении, ее взаимодействие с гетероатомом осуществляется, по-видимому, в меньшей степени.

Полученные нами данные по величинам  $\Delta\nu_{\text{OH}}$  2-ацетил- ( XI ) и 3-ацетилтиофенов ( XXIV ) показывают, что 3-ацетилтиофен обладает большей протонаакцепторной способностью, чем его 2-изомер. Следовательно, и в этом случае ацетильная группа, находящаяся в  $\beta$ -положении тиофенового цикла сильнее оттягивает электроны, чем в  $\alpha$ -положении. Известно также, что отрицательное индукционное влияние 2-тиенила больше, чем 3-тиенила <sup>15</sup>. Вероятно, по этим же причинам 3-тиофенкарбоновая кислота более слабая, чем ее 2-изомер <sup>14</sup>, хотя следовало ожидать, исходя из распределения электронной плотности, обратного соотношения. Кроме того, при отдалении реакционного центра от гетероатома ( переход от 2-ацетил- к 3-ацетилтиофену ) в значительной степени элиминируются стерические препятствия образованию водородной связи <sup>13</sup>.

Для количественной характеристики влияния заместителей в бензольном и тиофеновом ядрах мы использовали уравнения Гаммета-Брауна <sup>16</sup> ( уравнение I , табл. 2 ) и двухпараметровое уравнение, предложенное в <sup>14</sup> ( 2, табл. 3 ).

$$\Delta\nu_{\text{OH}} = \Delta\nu_{\text{OH}}^{\text{H}} + m\sigma_x \quad ( I )$$

$$\Delta\nu_{\text{OH}} = \Delta\nu_{\text{OH}}^{\text{H}} + m_0\sigma^0 + m_R\sigma_R^+ \quad ( 2 )$$

Таблица 2

Корреляция величин  $\Delta\nu_{\text{OH}}$  с  $\sigma^-$ ,  $\sigma^0$ ,  $\sigma^+$ -величинами по ( I )

	Ацетофеноны			2-Ацетилтиофены		
	$\sigma$	$\sigma^0$	$\sigma^+$	$\sigma$	$\sigma^0$	$\sigma^+$
$\Delta\nu_{\text{OH}}^{\text{H}}$	197 $\pm$ 1	201 $\pm$ 2	186 $\pm$ 3	201 $\pm$ 3	205 $\pm$ 4	193 $\pm$ 1
$m \pm s$	-78 $\pm$ 3	-74 $\pm$ 5	-56 $\pm$ 5	-78 $\pm$ 8	-83 $\pm$ 15	-52 $\pm$ 2
$\rho$	0,995	0,983	0,973	0,957	0,909	0,987

Как видно из табл. 2, величины  $m$ , характеризующие чувствительность водородной связи в данной реакционной серии к различным электронным эффектам заместителей, отражаемым в величинах  $\sigma$ , почти не отличаются в ряду ацетофенонов и 2-ацетилтиофенов. Здесь, вероятно, лучше всего коэффициенты корреляции отражают применимость различных  $\sigma$ -величин для оценки влияния заместителей в ряду производных бензола и тиофена (см. табл. 2). Величины  $\rho$  показывают, что при образовании Н-связи ацетофенонов с фенолом действуют те же электронные эффекты, что и при диссоциации замещенных бензойных кислот. При корреляции с  $\sigma^+$ -величинами коэффициент корреляции уменьшается, из чего следует, что эффекты прямого полярного сопряжения в бензольном ряду менее существенны.

Коэффициент корреляции ( $\rho$ ) величин  $\Delta V_{\text{ОН}}^H$  с электрофильными константами в тиофеновой серии наилучший, что показывает на преобладание эффектов прямого полярного сопряжения, в то время как с  $\sigma$  и  $\sigma^0$ -величинами корреляция значительно хуже. О превалировании эффектов сопряжения в ряду производных тиофена по сравнению с бензольным ядром свидетельствует корреляция по уравнению (2) (см. табл. 3).

Таблица 3  
Результаты корреляционного анализа  
величин  $\Delta V_{\text{ОН}}^H$  по уравнению (2)

	$\Delta V_{\text{ОН}}^H$	$m_o \pm S$	$m_R \pm S$	$\rho$	Собы.
Ацетофеноны	$194 \pm 2$	$-64 \pm 3$	$-27 \pm 6$	0,975	2,7
2-Ацетилтиофены*)	$194 \pm 2$	$-58 \pm 4$	$-45 \pm 6$	0,992	1,7

\*) Корреляционная зависимость, как и ранее приведенные, получена без учета данных для нитроацетилтиофенов, так как при использовании известных для нитрогруппы  $\sigma$ -величин точки для соед. XX и XXI сильно отклоняются от корреляционных прямых.



Из полученных величин  $m_o$  и  $m_R$  следует, что индукционное взаимодействие заместителей с реакционным центром у ацетофенонов и у ацетилтиофенов проявляется примерно в одинаковой степени (трансмиссионный фактор для тиофенового цикла  $\gamma_o = m_o^T/m_o^S = 0,91$ ), тогда как эффекты прямого полярного сопряжения более значительны в ряду ацетилтиофенов ( $\gamma_R = 1,67$ ). Таким образом, для исследуемых реакционных серий Н-комплексов метилкетонов с фенолом соблюдается закономерность, установленная ранее<sup>2</sup> для реакции протонирования в водной серной кислоте, согласно которой система тиофена является лучшим проводником сопряжения по сравнению с бензольным ядром.

Следует отметить, что величины  $\Delta V_{OH}$  исследуемых соединений хорошо коррелируют с величинами  $pK_a = H_o$  - полупротонирования, определенными ранее<sup>2</sup>.

$$\Delta V_{OH}^S = 323 + 21pK_a ; \gamma = 0,992 \quad (3)$$

$$\Delta V_{OH}^T = 274 + 15pK_a ; \gamma = 0,986 \quad (4)$$

Для приблизительной оценки протоноакцепторной способности замещенных метилгетарилкетонов можно применять соотношение, полученное при совместной обработке данных для обоих рядов соединений, при этом коэффициент корреляции равен 0,946.

$$\Delta V_{OH} = 286 + 16pK_a \quad (5)$$

#### Литература

1. С.В.Цукерман, Л.П.Пивоваревич, Л.А.Кутуля, Н.С.Пивненко, В.Ф.Лаврушин, Этот журнал, 9, вып. I, 119 (1972).
2. Л.А.Кутуля, Л.П.Пивоваревич, В.Г.Гордиенко, С.В.Цукерман, В.Ф.Лаврушин, Этот журнал, 9, вып. 4, (1972).
3. С.В.Цукерман, Л.А.Кутуля, Ю.Н.Суров, В.Ф.Лаврушин, Д.К.Дрыев, ДАН СССР, 164, 354 (1965).
4. J. Kinkes, *Rec Trav. Chim.*, 51, 544 (1933)
5. C. Brodowski, *Bull. Soc. Chim. France*, 1955, 424.
6. С.В.Цукерман, Ю.Н.Суров, В.Ф.Лаврушин, ЖОХ, 40, 874 (1970).
7. M. M. Maguire, R. West, *Spectrochim. Acta*, 17, 389 (1961).
8. Srinivasan Srinivasa, Subesha Ramamoorthy, *J. Chim. Phys. et Phys. Chim. Biol.*, 63, 716 (1966).

9. Б.В.Рассадин, А.В.Иогансен, ЖПС, 6, 801 (1967);  
сб. "Оптика и спектроскопия", 1967 г., стр. 228;  
И.М.Гинзбург, Н.Н.Бессонова, Э.С.Корбелайнен, Опт. и  
спекр., 27, 771 (1969).
10. H. Fritzche, *Spectrochim. Acta*, 21, 799 (1965).
11. R. M. Badger, S. H. Bauer, *J. Chem. Phys.*, 5, 339 (1937); 8, 188 (1940).
12. T. Vamstad, *Spectrochim. Acta*, 19, 497 (1963).
13. С.В.Цукерман, Ю.Н.Суров, В.Ф.Лаврушин, Е.К.Юрьев, ХТС,  
1966, 868.
14. Л.Е.Холодов, Этот журнал, 5, вып. I, 246 (1968).
15. Ю.Л.Каминский, Этот журнал, 6, вып. 3, 797 (1969).
16. В.А.Палым "Основы количественной теории органических  
реакций", "Химия", Л., 1967 г.

Proton-acceptor Capacity of Some Hetero-  
aromatic Methyl Ketones at Formation of  
H-complexes with Phenol

L.P. Pivovarevich, L.A. Kutulya,  
Y.N. Surov, S.V. Zukerman, V.F. Lavrushin  
Kharkov A.M. Gorky State University,  
Kharkov, Ukr. S.S.R.

Received January 22, 1973

S u m m a r y

Stretching frequency shifts of hydroxy group of phenol were measured which take place at formation of H-bond with carbonyl group of the substituted acetophenone and their thiophene analogues and also 3-acetylthiophene, 2-acetylfurane and 2-acetylselenophene (see Table in the Russian text) in  $\text{CCl}_4$  solutions at  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ . The IR spectra of acetophenone-phenol complexes in different solvents are given in Fig. 1. Though the band of the complex is somewhat asymmetric it does not affect the results of measurements of the  $\Delta\nu_{\text{OH}}$  values. With the help of the correlation analysis (Eq. (1), Tabl. 2 and Eq. (2), Tabl. 3) it was shown that the polar resonance effect of substituents is transmitted better by the thiophene nucleus as compared with the benzene nucleus, the corresponding ratio equaling to 1.67. There exists a strong interaction of nitro- or acetyl group, being in -position of thiophene nucleus, (of compounds XX and XXI, XI and XXIV) with the heteroatom. Therefore the substituent effects in the series of thiophene and benzene can differ significantly.

For substituted acetophenones and 2-acetylthiophenes there exists a linear correlation between the  $\text{OH}$  and  $\text{pK}_a$  values determined earlier<sup>2</sup> in aqueous solutions of sulphuric acid (Eqs.(3)(4)(5) ).

О ВЛИЯНИИ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ПОЛОЖЕНИЕ  
МАКСИМУМОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ АНТРАХИНОНА

В.Я.Файн и Н.Н.Кувшинова

Научно-исследовательский институт органических  
полупродуктов и красителей (НИОПиК), г.Москва,  
Б.Садовая, д.1, корп.4.

Поступило 23 января 1973 г.

Предложен метод изучения влияния природы растворителей на положение максимумов поглощения растворенных в них соединений, заключающийся в сопоставлении  $\Delta\nu_{\text{макс}}$ , измеренных в различных парах растворителей. Рассмотрены возможности метода.

Установлено, что положение максимумов длинноволновых полос поглощения (алкил,арил)аминоантрахинонов больше зависит от природы растворителя, чем  $\Delta\nu_{\text{макс}}$  (алк,ар)оксизамещенных. Ацилирование аминокантрахинонов уменьшает энергию их взаимодействия с растворителями. Влияние последних на сдвиги максимумов поглощения (алкил,арил)амино-производных усиливается в ряду: гексан < четыреххлористый углерод < бензол, толуол < уксусная кислота, этанол < метанол. С увеличением энергии взаимодействия ряда соединений с растворителем уменьшается ее чувствительность к структурным изменениям внутри ряда.

Влияние растворителя на положение длинноволновых максимумов поглощения производных антрахинона является специфическим, до сих пор не найдено общей закономерности,

которая однозначно характеризовала бы это влияние /1/. Попытки связать  $\lambda_{\text{макс}}$  с параметрами, характеризующими свойства растворителей (показатель преломления, диэлектрическая постоянная, дипольный момент и др.), выявили лишь частные закономерности, соблюдающиеся для отдельных соединений /2/.

Одним из нас было показано /1/, что для производных антрахинона с близкой электронной структурой характерен пропорциональный сдвиг длинноволновых  $\lambda_{\text{макс}}$  под влиянием одних и тех же растворителей. С помощью метода "пропорциональной чувствительности" /3/, сопоставляя  $\lambda_{\text{макс}}$  двух соединений, измеренных в возможно большем количестве растворителей, удается получить определенную информацию о сходстве электронных структур этих соединений и о некоторых различиях во взаимодействии их с растворителями.

В настоящем сообщении нами предлагается другой метод изучения зависимости положения длинноволновых максимумов поглощения от природы растворителя. Метод состоит в том, что сопоставляют величины  $\Delta\nu_{\text{макс}} = \nu_{\text{макс}}(\text{H}) - \nu_{\text{макс}}(\text{R})$  большего числа различных замещенных, измеренных в двух растворителях. Если один из растворителей, обладающий минимальным взаимодействием с растворенными веществами, принять за эталонный, то, сравнивая с ним значения  $\Delta\nu_{\text{макс}}$ , измеренные в других растворителях, можно судить о взаимодействии изучаемых соединений с этими растворителями. При этом надо иметь в виду, что указанное взаимодействие может проявляться не только в сдвигах максимумов поглощения, но и в исчезновении тонкой структуры полос, изменении их интенсивности и даже в появлении новых полос /2/, что в рамках предлагаемого метода не рассматривается.

Если на оси абсцисс откладывать величины  $\Delta\nu_{\text{макс}}$ , измеренные в эталонном растворителе А, а на оси ординат — в растворителе Б, то возможны следующие случаи.

1). Точки, соответствующие максимумам поглощения всех изученных соединений, располагаются на одной прямой. Это



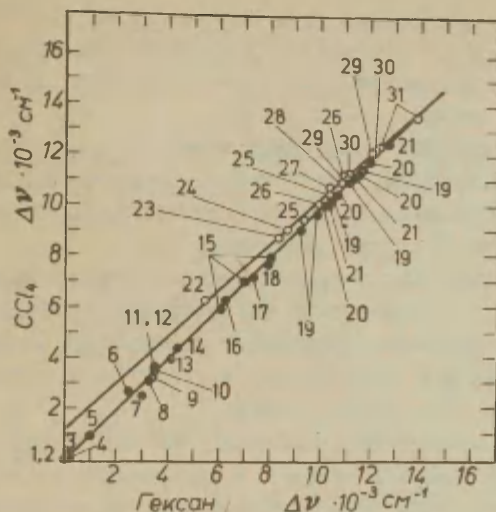


Рис. I. Корреляция сдвигов частот максимумов поглощения производных антрахинона, измеренных в гексане и четыреххлористом углероде.

означает, что все соединения принадлежат к одной реакционной серии, т.е. влияние обоих растворителей на сдвиги длинноволновых максимумов поглощения подчиняется одной закономерности. Количественно взаимодействие этой группы соединений с растворителем Б (в сравнении с растворителем А) может быть охарактеризовано отрезком "в", отсекаемым корреляционной прямой на оси ординат. Тангенс угла наклона прямой "к" характеризует чувствительность реакционной серии к изменениям структуры соединений.

Если прямая проходит через начало координат ( $v = 0$  и  $k = 1$ ), то это означает, что влияние обоих растворителей на положение длинноволновых максимумов поглощения изученной группы соединений тождественно.

2). Точки располагаются на нескольких прямых. Следовательно, имеется несколько групп соединений, различающихся по механизму взаимодействия с растворителем (несколько реакционных серий).

3). Корреляция между величинами  $\Delta\nu_{\text{макс}}$ , измеренными в двух растворителях, отсутствует. Соединения различаются по механизму взаимодействия с растворителями и, следовательно, по своей электронной структуре.

Рассмотрим, какие результаты дает предлагаемый метод применительно к производным антрахинона. В качестве эталонного растворителя, обладающего минимальным взаимодействием с изучаемыми соединениями и достаточной растворяющей способностью, нами выбран гексан.

На рис. I проведено сопоставление длинноволновых  $\Delta\nu_{\text{макс}}$ , измеренных в гексане и четыреххлористом углероде. Если длинноволновая полоса поглощения характеризуется несколькими максимумами или перегибами, отражающими ее колебательную структуру, то сравнивали все эти экстремумы. Точки расположились на двух прямых. На прямую I легли точки, соответствующие полосе переноса заряда (алк, ар)оксиантрахинонов и соединениям, интенсивные длинноволновые полосы которых имеют  $\Pi, \Pi^*$ -природу. Эта прямая проходит через начало координат и тангенс угла ее наклона  $k \approx 1$ . Следовательно, если во взаимодействии этих растворителей с (алк, ар)оксиантрахинонами и есть какое-либо различие, то на положение максимумов длинноволновых полос поглощения оно не сказывается.

(Алкил, арил)аминоантрахиноны расположились на прямой II, что указывает на иной характер их взаимодействия с  $\text{CCl}_4$ , чем у (алк, ар)оксипроизводных. Корреляционная прямая отсекает на оси ординат отрезок  $b = 1240 \text{ см}^{-1}$ . Эта величина характеризует разницу в энергиях взаимодействия (алкил, арил)аминоантрахинонов с четыреххлористым углеродом и гексаном.  $k = 0,89$ , т.е. взаимодействие этих соединений с  $\text{CCl}_4$  уменьшает чувствительность величин  $\Delta\nu_{\text{макс}}$  к структурным изменениям внутри реакционной серии. Корреляционные пря-

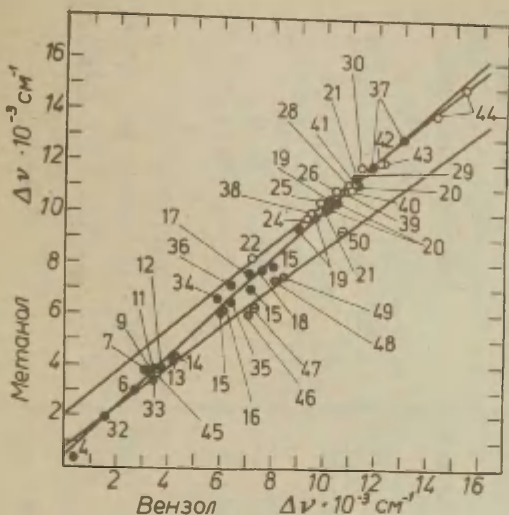


Рис.2. Корреляция сдвигов частот максимумов поглощения производных антрахинона, измеренных в бензоле и метаноле.

мые характеризуются уравнениями:

$$\Delta\nu_{\text{макс}}(\text{CCl}_4) = k \cdot \Delta\nu_{\text{макс}}(\text{гексан}) + b$$

Аналогичный результат получен для  $\Delta\nu_{\text{макс}}$ , измеренных в бензоле, метаноле, этаноле и уксусной кислоте сравнительно с гексаном (табл. I). Из сравнения полученных данных следует, что природа неполярных растворителей практически не влияет на положение длинноволновых максимумов поглощения (алк, ар)оксиантрахинонов. Со спиртами, например, метанолом, эти соединения образуют межмолекулярные водородные связи, однако энергия образования таких связей существенно меньше, чем у (алкил, арил)аминоантрахинонов. По-видимо-

Таблица I

Величины, характеризующие  $\Delta\nu_{\text{макс}}$  производных антрахинона в различных парах растворителей.

Пары раствори- телей	Коэффициент корреляции			Отрезок прямой "в", см <sup>-1</sup>			Тангенс угла накло- на прямой "к"		
	-OR	-NR <sub>2</sub>	-NHAc	-OR	-NR <sub>2</sub>	-NHAc	-OR	-NR <sub>2</sub>	-NHAc
Гексан-CCl <sub>4</sub>	0,9994	0,998	-	0 <sup>±</sup> 50	1240 <sup>±</sup> 60	-	0,97 ± 0,01	0,89 <sup>±</sup> 0,03	-
Гексан-бензол	0,992	0,999	-	200 <sup>±</sup> 120	1420 <sup>±</sup> 50	-	0,97 ± 0,04	0,89 <sup>±</sup> 0,02	-
Гексан-метанол	0,997	0,991	-	580 <sup>±</sup> 80	4100 <sup>±</sup> 150	-	0,93 ± 0,28	0,69 <sup>±</sup> 0,07	-
Гексан-этанол	-	0,995	-	-	3100 <sup>±</sup> 110	-	-	0,76 <sup>±</sup> 0,05	-
Гексан-уксусная кислота	0,998	0,997	-	250 <sup>±</sup> 100	3100 <sup>±</sup> 380	-	0,946 <sup>±</sup> 0,025	0,77 <sup>±</sup> 0,11	-
Бензол-метанол	0,997	0,992	0,992	430 <sup>±</sup> 100	1930 <sup>±</sup> 110	680 <sup>±</sup> 300	0,98 <sup>±</sup> 0,03	0,85 <sup>±</sup> 0,06	0,80 <sup>±</sup> 0,14
Бензол-толуол	0,9995			40 <sup>±</sup> 60			0,996 <sup>±</sup> 0,014		
Метанол-этанол	0,9995			20 <sup>±</sup> 40			0,994 <sup>±</sup> 0,009		
Метанол-уксусная кислота	0,9990			-260 <sup>±</sup> 70			1,008 <sup>±</sup> 0,017		

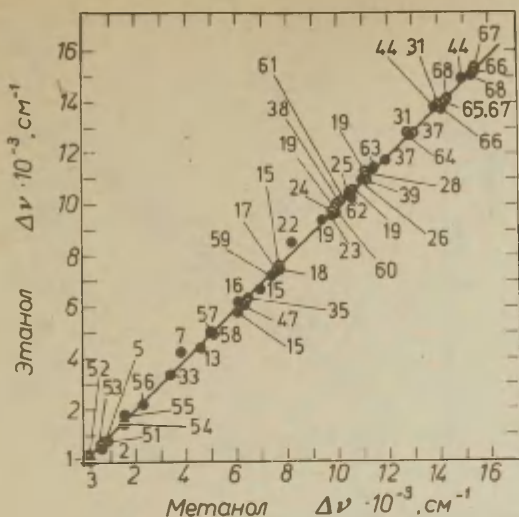


Рис.3. Корреляция сдвигов частот максимумов поглощения производных антрахинона, измеренных в метаноле и этаноле: I - (алк,ар)окси-, II - (алкил,арил)-амино-, III - ациламинозамещенные.

му, имеют место (хотя и более слабые) межмолекулярные водородные связи с окси- и аминозамещенными также и у карбоновых кислот.

По энергии взаимодействия с (алкил,арил)аминоантрахинонами растворители могут быть расположены в следующий ряд: гексан < четыреххлористый углерод < бензол < уксусная кислота, этанол < метанол. Чувствительность величин  $\Delta \nu_{\text{макс}}$  к изменениям структуры соединений характеризуется обратным рядом: метанол < этанол, уксусная кислота < бензол, четыреххлористый углерод < гексан, т.е. чем сильнее



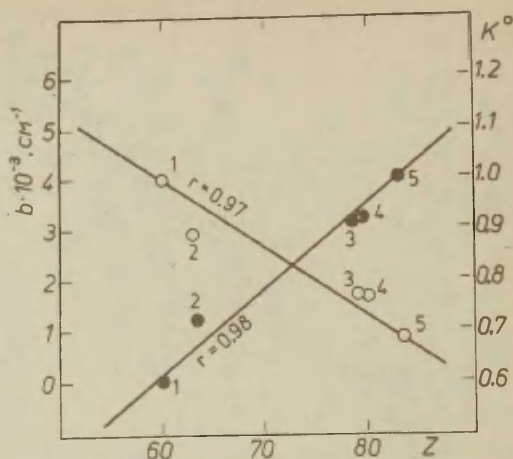


Рис.4. Зависимость величин "в" и "к" (алкил,арил)аминоантрахинонов от параметра  $\bar{Z}$  Козовера: 1 - гексан (значение  $\bar{Z}$  - для изооктана), 2 - четыреххлористый углерод (значение  $\bar{Z}$  - для хлороформа), 3 - уксусная кислота, 4 - этанол, 5 - метанол.

взаимодействие соединений с растворителями, тем меньше оно зависит от изменений химического строения внутри реакционной серии.

Сравнение влияния растворителей можно производить и непосредственно, минуя эталон. В качестве примера на рис.2 проведено сопоставление величин  $\Delta \nu_{\text{макс}}$ , измеренных в бензоле и метаноле. Интересно, что ацилирование аминоантрахинонов существенно уменьшает энергию взаимодействия с метанолом, почти не изменяя его чувствительности к структурным вариациям.

Как видно из рис.3 и табл. I, такие пары растворителей, как метанол и этанол, бензол и толуол, оказывают одинаковое влияние на величины  $\nu_{\text{макс}}$  производных антрахинона,

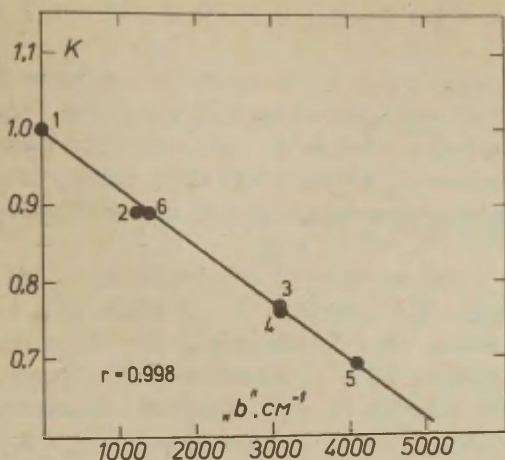


Рис.5. Корреляция между параметрами "в" и "к" (алкил, арил)аминоантрахинонов. 6 - бензол, номера остальных растворителей соответствуют рис.4.

независимо от их строения. Все точки лежат на одной прямой, проходящей через начало координат, с  $k \approx 1$ . С уксусной кислотой все соединения взаимодействуют несколько слабее, чем с метанолом.

Величины "в" и "к" коррелируются с параметрами  $\chi$  Козовера [4], характеризующими полярность растворителя (рис.4), и друг с другом (рис.5).

Какой-либо зависимости "в" и "к" от дипольного момента, диэлектрической постоянной или показателя преломления растворителя не обнаружено.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Производные антрахинона получены и очищены известными способами. Растворители квалификации "ч" или "чда" дополнительно перегнаны. Максимумы поглощения, измеренные нами на спектрофотометре Unicam SP-8000, приведены в табл.2. В работе использованы также данные, систематизированные в книге /2/.

Номера точек на рис.1-3 соответствуют соединениям: 1 - антрахинон, 2 - 2-метил-, 3 - 2-хлор-, 5 - 1-метил-, 15 - 1,5-диокси-, 18 - 1,8-диокси-, 23 - 2-диметиламино-, 25 - 1,5-диамино-, 26 - 1,8-диамино-, 27 - 1-метиламино-, 28 - 1-диметиламино-, 29 - 1,5-бис(диметиламино)-, 30 - 1,5-бис(метиламино)-, 31 - 1,4-диамино-, 32 - 2,6-диокси-, 33 - 2-метокси-, 34 - 2,3-диокси-, 35 - 1,6-диокси-, 37 - 1-амино-4-окси-, 38 - 1-амино-4-бром-, 39 - 1-анилино-, 40 - 1-о-толуидино-, 41 - 1-п-толуидино-, 42 - 1,5-дианилино-, 43 - 1,5-ди-о-толуидино-, 44 - 1,4-дианилино-, 45 - 2-ацетиламино-, 46 - 1-ацетиламино-, 47 - 1-бензоиламино-, 48 - 1,5-бис(ацетиламино)-, 49 - 1,5-бис(бензоиламино)-, 50 - 1,4-бис(ацетиламино)-, 51 - 1-хлор-, 52 - 1-нитро-, 53 - 2,3-диметил-, 54 - 1,8-дихлор-, 55 - 1,5-дихлор-, 56 - 1,4-диметил-, 57 - 1,8-диметокси-, 58 - 1,5-диметокси-, 59 - 2-метокси-1-окси-, 60 - 1-амино-2-метил-, 61 - 1-амино-4-метил-, 62 - 1,4,5-триокси-, 63 - 1-пиперидино-, 64 - 1,4,5,8-тетраокси-, 65 - 1-метиламино-4-окси-, 66 - 1-метиламино-4-(2-оксиэтиламино)-, 67 - 1,4-бис(метиламино)-, 68 - 1,4-ди-п-толуидиноантрахиноны. Номера остальных соединений приведены в табл.2.

Расчеты выполнены на ЭВМ "Hewlett - Packard 9100B" с надежностью 0,95.

Авторы выражают благодарность Н.Т.Потелешенко и Ю.В.Васильеву за предоставление препаратов ароксиантрахинонов, Ю.В.Иванову и Т.П.Косачевой за выполнение расчетов на ЭВМ.

Таблица 2

Положение максимумов поглощения некоторых производных антрахинона  
в различных растворителях.

№ соед.	Производные антрахинона	$\lambda$ макс. нм					
		гексан	$\text{CCl}_4$	бензол	толуол	метанол	уксусная кислота
I	2	3	4	5	6	7	8
4	I-(о-нитрофенокс)-	322	325	328	"	327	329
6	2-фенокс-	349, (~392), 415	355, (~415)	(~355), (~414)	-	(~358)	(~355)
7	2-окс-	355	( 353), (~415)	(~360), (~415)	-	368 [2]	368
8	I-фенокс-	359	360	361	364	366	365
9	I-(о-аминофенокс)-	360	362	362	"	368	(~360)
10	I,5-дифенокс-	362	366	369	"	371	374
11	I-фенокс-4-бром-	362	367	365	"	368	365
12	I,8-дифенокс-	362	366	368	"	370	371
13	I-метокс-	371	372	375	-	380	381
14	I,4-дифенокс-	374, (~480)	378	377	-	380	381
16	I-окс-	403, (~420)	(~423), 405	403, (~420)	407	402	401

Таблица 2 (продолжение)

I	2	3	4	5	6	7	8
I7	I,2-диокси-	(~384), 402, 422, (~450), (~465)	(~390), 406, 422, (~450), -	-, (~406), 420, (~450), -	~405), 42I)	427	423
I9	I,4-диокси-	457, 47I, 482, (~490), 502, 5I5, (~525)	458, 470, 48I, 50I, 5I4	(~458), (~470), 482, (~500), 5I5)	(~454), (~470), 48I, (~500), (~5I4)	(~454), (~463), 474, (~490), (~507)	(~456), (~468), 477, (~495), (~5I0)
20	I,2,5,8-тет- раокси-	478, 488, 499, 5I0, 523, (~532)	479, 489, -, 5II, 523, -	482, 490, -, (5I0), (~525) -	(~480), 49I, -, 5I2, (~524), -	(~480), 487, -, (506), (~560)	482, 490, (~508), (~565)
2I	I,2,4-триок- си-	480, 506, 542	480, 506, 543	(~480), 508, 544	-	(~480), 5I2, 546	(~480), 5I0, 546
22	2-амино-	390, (~420)	406	(~390), 406, (~422)	405, (~420)	440 [2]	430
24	I-амино-	445 [2]	457 [2]	464 [2]	463 [2]	474	470



## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В.Я.Файн, Анилино-красочн. промышл., вып.3, 5 (1971).
2. В.Я.Файн, Таблицы электронных спектров поглощения антрахинонов и его производных, изд. "Химия", Л., 1970г.
3. М.А.Мостославский, В.А.Измаильский, М.М.Шапкина, ЖОХ, 32, 1746 (1962).
4. E. M. Kosower, J. Am. Chem. Soc., 80, 3253 (1958)

On the Influence of the Solvents Nature on  
the Position of Maximum Absorption of Anthra-  
quinone Derivatives

V. Ya. Fain and N. N. Kuvshinova

Investigation-Research Institute of Organic  
Semi-products and Dyestuffs; Moscow

Received January 23, 1973.

### S u m m a r y

The investigation method of the influence of the solvents nature on the position of maximum absorption of compounds dissolved therein is proposed. .

Values of  $\lambda_{\max}$  measured in a standard solvent (hexane) are plotted vs. corresponding  $\lambda_{\max}^1$  measured in the solvent under investigation. The points on such a plot that belong to single reaction series are characterized by a straight line. The intercept "b" reflects the difference in the energies of interactions of the solvents and the slope "k" characterizes the sensitivity of the reaction series to the changes of the compounds structure (Fig. I, Table I).

(Alkyl, aryl) aminoanthraquinones are more sensitive to solvent effects than hydroxyanthraquinones. Values "b" and "k" correlate with the Kosower Z's (Fig. 4) and with each other (Fig. 5). Acylation of aminoanthraquinones reduced the energy of their interaction with the solvents (Fig. 2, table I). Such pairs of solvents as methanol and ethanol (Fig. 3), benzene and toluene (Table I) exert the same influence upon the values of  $\nu_{\text{max}}$  independently of the structure of the anthraquinone derivatives.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ЗАМЕЩЕННЫХ  
БЕНЗОЛАХ И ИХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОАНАЛОГАХ МЕТОДОМ  
ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА ВОДОРОДА

И.Ф.Тупицын, Н.Н.Зацепина, А.В.Кирова, Ю.Л.Каминский,  
А.Г.Иваненко

Государственный институт прикладной химии, г.Ленинград

Поступило 26 января 1973 г.

Изучена кинетика дейтерообмена ароматических СН-связей в широкой серии моно- и полизамещенных бензолов и их азотсодержащих гетероаналогов в спиртовом растворе алкоголята калия. Для выяснения относительной роли индукционного и резонансного эффектов в механизме активации реакционного центра проведен расширенный корреляционный анализ кинетических данных. Результаты анализа свидетельствуют о доминирующем влиянии индукционного механизма; наличие вклада, обусловленного -С-эффектом, интерпретировано на основе представления о возможности  $\sigma$ ,  $\pi$ -взаимодействий в переходном состоянии реакции дейтерообмена. Наблюдаемые для ряда полизамещенных соединений отклонения от принципа аддитивности электронных влияний связаны с нарушением механизма передачи резонансного эффекта. На обменную способность ароматических СН-связей, соседних с гетероатомом азота, оказывает влияние "  $\alpha$ -эффект" его неподеленной пары, относительный вклад которого в суммарный электронный эффект зависит от специфической сольватации азота молекулами растворителя.

Хотя исследованию основного дейтерообмена ароматических СН-связей посвящено довольно большое число работ (см., например, /1-16/), корреляции свободных энергий акти-

вации реакции с параметрами, характеризующими распределение электронной плотности, установлены лишь для нескольких сравнительно узких реакционных серий /1,2,5-9/. Отсутствие идентичных условий эксперимента не позволяло до сих пор провести детального количественного изучения полученных данных в единой серии, а также делало затруднительным суждение о границах применимости установленных корреляций. Продолжая исследования в этом направлении, мы изучили кинетику дейтерообмена широкого круга производных бензола и азотсодержащих гетероциклов в спиртовом растворе алкоголята калия. Результаты кинетических измерений представлены в табл.1; в табл.2 приведена сводка взятых из литературы значений  $\lg k$ , относящихся к сходным условиям проведения реакции.

В соответствии с поставленной задачей прежде всего была произведена корреляционная обработка данных табл.1 и 2 с помощью соотношений типа Гаммета и Тафта. Оказалось, что в согласии с выводами предыдущих работ /1,2,5-9/ для большинства изученных моно- и дизамещенных бензолов электронное влияние о-заместителей может быть описано с помощью  $\sigma_p^+$ -постоянных, а влияние  $\mu$ - и  $\eta$ -заместителей -  $\sigma_\mu^0$  - и  $\sigma_\eta^0$ -постоянными ( $R = 0,984$ ):

$$\lg k_{140^\circ} = -9,1 + 7,2 \sum \sigma_{ortho}^+ + 4,8 \sigma_{\mu,\eta}^0 \quad (1)$$

Константы реакции  $\rho_\eta$  и  $\rho_{\mu,\eta}$  близки к значениям  $\rho$ , полученным для дейтерообмена монозамещенных бензолов в других средах: жидком аммиаке ( $\rho_\eta = 8,2/9$ ), растворе  $NH_2 + NH_3$  (ж) ( $\rho_\eta = 11/5$ ;  $\rho_{\mu,\eta} = 4,4/9$ ), растворе  $DMSO + \text{трет-}BuOK$  ( $\rho_\eta = 9,7$ )<sup>х</sup>). Таким образом, при дейтерообмене ароматических СН-связей в рассмотренной серии замещенных бензолов дифференцирующего влияния растворителя практически не обнаруживается; последний, по-видимому, воздействует на ароматический субстрат только по

<sup>х</sup>) Константа  $\rho_\eta$  вычислена нами, исходя из экспериментальных данных работы /14/.

Таблица 1.

Изотопный обмен водорода в замещенных бензолах и гетероциклах.

№ пп	Заместители	Обмен. атомы	Сре- да	$t, ^\circ\text{C}$	$K \cdot 10^5$ сек <sup>-1</sup>	$E$ , ккал моль	$\lg A$	$-\lg K_{50^\circ}$ в среде В			$-\lg K_{140^\circ}$ в среде Б			Спо- соб син- теза
								эксп.	выч. <sup>2)</sup>	$\Delta$ <sup>3)</sup>	эксп.	выч. <sup>2)</sup>	$\Delta$ <sup>3)</sup>	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	$\text{SO}_2\text{CH}_3$	2,6	Б	115 130 145	0,39 1,8 8,1	32,6	13,0	9,9	10,2	0,3	4,3	4,9	0,6	/29/
2	$\text{SOCH}_3$	2,6	Б	140	1,1	-	-	-	-	-	5,0	5,5	0,5	/30/
3	1-F-, 3-Cl	2	Б	65 75 90	0,3 2,1 11,0	28,9	13,4	7,0	6,9	-0,1	1,9	2,4	0,5	-
4		6	Б	120 135	1,1 4,9	31,5	12,6	9,5	9,8	0,3	4,1	4,1	0	
5	1-Bz-, 3-Bz	2	Б	80 90 105	0,74 2,2 8,8	26,4	11,2	7,4	7,4	0	2,8	2,7	-0,1	-
6	1-NO <sub>2</sub> -, 3-Bz	2	Б	35 50 65	0,27 2,0 12,0	26,2	13,0	5,5	5,4	-0,1	0,9	1,2	0,3	-
7		6	Б	80 95 110	0,37 2,1 9,8	29,3	12,7	8,0	8,0	0	2,8	2,8	0	



1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
8	1-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , 3-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	2	Б	30 45	1,4 11,0	-	-	4,6	3,9	-0,7	-	-	-	/31/
9	4)	4,5, 6	Б	90 105	(9,1) (37,0)	-	-	-	-	-	(2,1)	(1,9)	-0,2	
10	1-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <sup>-</sup> , 3- OCH <sub>3</sub>	2	Б	95 110 125	0,7 3,0 13,0	28,4	11,7	8,3	8,0	-0,3	3,3	3,2	-0,1	/32/
11	1-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <sup>-</sup> , 3-Cl	2	Б	50 65 80	0,23 1,7 10,0	28,5	13,7	5,6	5,8	0,2	1,4	1,5	-0,1	/32/
12	4)	4,5, 6	Б	95 110 125	(0,18) (0,71) (2,9)	27,0	10,3	-	-	-	(4,0)	(3,5)	-0,5	
13	1-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <sup>-</sup> , 3-CF <sub>3</sub>	2	Б	75 90 105	0,69 3,3 13,0	25,5	10,9	6,3	6,6	-0,3	2,6	2,1	-0,5	/32/
14		6	Б	75 90 105	0,18 1,0 4,3	27,6	11,6	-	-	-	3,0	3,4	0,4	
15	1-CF <sub>3</sub> <sup>-</sup> , 3-Br	2	Б	95 110 125	0,64 2,8 12,0	28,5	11,7	8,4	8,1	-0,3	3,4	3,3	-0,1	/33/
16	1-CF <sub>3</sub> <sup>-</sup> , 3-OCH <sub>3</sub>	2	Б	130 145 160	0,35 1,5 6,2	33,2	12,6	-	-	-	5,0	5,0	0	/34/
17	1-CF <sub>3</sub> <sup>-</sup> , 3-F	2	Б	75 90 105	0,44 2,4 10,0	27,2	11,8	7,4	7,7	0,3	2,6	2,6	0	/35/

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
18	1-CF <sub>3</sub> -, 3-NO <sub>2</sub>	<	Б	50 70 80	0,42 4,5 14,6	27,3	13,1	6,2	6,0	-0,2	1,4	1,6	0,2	-
19	1-CF <sub>3</sub> -, 3-NH <sub>2</sub>	2	Б	140	0,08	-	-	-	-	-	6,1	5,8	-0,3	-
20	1-CF <sub>3</sub> -, 3-CF <sub>3</sub> <sup>4)</sup>	2,4, 5,6	Б	120 140 160	(0,28) (2,2) (7,8)	31,3	11,9	-	-	-	(4,7)	(4,2)	-0,5	-
21	1-CF <sub>3</sub> -, 3-Cl <sup>4)</sup>	2,4, 6	Б	75 90 105	0,7 3,0 12,0	24,8	10,4	-	-	-	(2,7)	(2,5)	-0,2	/36/
22	1-NO <sub>2</sub> -, 4-OCH <sub>3</sub>	2,6	Б	120 140 160	0,3 2,0 10,0	29,7	11,0	-	-	-	3,9	3,8	-0,1	-
23	1-NO <sub>2</sub> -, 2-OCH <sub>3</sub>	6	Б	140 160	1,9 9,8	-	-	-	-	-	3,9	3,8	-0,1	-
24	1-Cl-, 2-Cl	3,6	Б	140	5,0	-	-	-	-	-	4,3	4,3	0	-
25	1-Cl-, 3-Cl	2	Б	50	0,08	-	-	7,4	7,1	-0,3	-	-	-	-
26	1-Cl-, 4-Cl	2,3, 5,6	Б	140	10,0	-	-	-	-	-	4,0	4,3	0,3	-
27	1-Br-, 4-Br	2,3, 5,6	Б	140	15	-	-	-	-	-	3,8	4,4	0,6	-
28	1-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> -, -4-OCH <sub>3</sub>	2,6	Б	140	10	-	-	-	-	-	4,0	4,3	0,3	/32/
29	1-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> -, 4-NH <sub>2</sub>	2,6	Б	140	4,1	-	-	-	-	-	4,4	4,6	0,2	/37/

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
30	1-NO <sub>2</sub> -, 4-NH <sub>2</sub>	2,6	Б	140	3,5	-	-	-	-	-	4,5	4,2	-0,3	-
31	1-NO <sub>2</sub> -, 4-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,6	Б	140	3,5	-	-	-	-	-	4,5	4,2	-0,3	-
32	1-OCH <sub>3</sub> -, 2-NH <sub>2</sub> -, -5-NO <sub>2</sub>	6	Б	120 140 160	0,81 3,5 12,0	22,8	8,0	-	-	-	3,3	2,4	-0,9	/38/
33	1-NO <sub>2</sub> -, 2-OCH <sub>3</sub> -, -4-OCH <sub>3</sub> 5)	6	Б	105 120 135	0,43 2,1 8,0	29,8	11,9	-	-	-	3,9	2,5	-1,3	/39/
34	1-CF <sub>3</sub> -, 2-NO <sub>2</sub> -, -5-NH <sub>2</sub> 6)	3	Б	90 105 120	0,23 1,3 6,1	30,7	12,9	-	-	-	3,4	2,3	-1,1	/40, 41/
35	1-Bz-, 3-Bz-, 5-Bz	2,4, 6	Б	50	0,13	-	-	5,9	5,8	-0,1	-	-	-	/42/
36	1-N-, 2-OCH <sub>3</sub> 7)	3	Б	140	0,5	-	-	-	-	-	5,3	4,8	-0,5	/43/
37	1-N-, 4-OCH <sub>3</sub>	3,5	Б	140	2,6	-	-	-	-	-	4,6	4,8	0,2	/43/
38	1-N-, 2-NH <sub>2</sub> -, -5-NO <sub>2</sub>	4	Б	140	13,0	-	-	-	-	-	3,9	1,1	-2,8	-
39	1-N-, 3-Bz-, 5-Bz	4	Б	20 30 40	0,96 4,0 16,0	25,7	14,1	4,1	4,1	0	-	-	-	/43/
40	1-NO-, 3-Bz-, 5-Bz	4	Г	20 30 40	0,62 3,2 11,0	26,2	14,4	2,3	1,9	-0,4	-	-	-	/43/

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
41	1-NO-, 3-Bz-, -5-Bz	2,6	Г	0 10 20	1,8 6,1 21,0	19,6	10,9	1,3	0,9	-0,4	-	-	-	/43/
42	1-N-, 3-OCH <sub>3</sub> -, -5-OCH <sub>3</sub>	4	В	140	20,0	-	-	-	-	-	2,9	2,9	0	/43/
43	1-NO-, 3-OCH <sub>3</sub> -, -5-OCH <sub>3</sub>	4	В	60 70 85	0,74 2,6 14,0	27,9	13,2	5,6	5,9	0,3	-	-	-	/43/
44		2,6	В	50	6,3	-	-	4,2	3,8	-0,4	-	-	-	
45	1-N-, 2-N-, -3-OCH <sub>3</sub> -, 6-OCH <sub>3</sub>	4,5	В	60 75 85	2,1 5,6 10,0	14,8	4,5	6,3	5,5	-0,8	-	-	-	/44/
46	1-N-, 2-OCH <sub>3</sub> -, -3-N-, 4-OCH <sub>3</sub>	5	В	105 120 130	0,75 2,5 5,4	24,0	8,8	8,1	5,1	-3,0	3,9	1,0	-2,9	/44/
47	1-N-, 2-OCH <sub>3</sub> -, -3-N-, 4-OCH <sub>3</sub> -, -6-OCH <sub>3</sub>	5	В	105 115 125	2,8 8,0 21,0	30,2	12,9	-	-	-	3,1	-0,3	-3,4	/44/

1) Принятые обозначения: В-0,6н СН<sub>3</sub>ОК + СН<sub>3</sub>ОД, В- 0,1н СН<sub>3</sub>ОК + СН<sub>3</sub>ОД, Г- 0,01н СН<sub>3</sub>ОК + СН<sub>3</sub>ОД. 2) Вычислено из уравнений (3) и (4). 3)  $\Delta = \lg k_{\text{эксп.}} - \lg k_{\text{выч.}}$ .

4) В скобках приведены усредненные по нескольким положениям значения константы скорости. 5) В указанных условиях в обмен вступают все три атома водорода кольца; перед анализом дейтерий из положений 3 и 5 был отмыт нагреванием образцов с трифторуксусной кислотой при 90° в течение 3-5 часов.  
(Продолжение см. в примечании к табл.2.).

Таблица 2.

Изотопный обмен водорода в замещенных бензолах  
и гетероциклах.

№ п/п	Заместитель	Обмен. атомы	— $\lg K_{500}^{\circ}$ в среде В			— $\lg K_{140}^{\circ}$ в среде Б			Лит. ссыл- ка
			эксп.	выч.	$\Delta$	эксп.	выч.	$\Delta$	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
48	F	2,6	—	—	—	5,2	5,8	0,6	/6/
49	NO <sub>2</sub>	2,6	9,6	9,6	0	4,4	4,5	0,1	/7/
50	CF <sub>3</sub>	2,6	—	—	—	6,7	6,6	-0,1	/6/
51	1-F-, 3-F	2	6,3	6,7	0,4	1,3	2,0	0,7	/6, 15/
52		6	—	—	—	4,7	4,6	-0,1	
53	1-F-, 3-OCH <sub>3</sub>	2	—	—	—	3,4	4,0	0,6	/6/
54		6	—	—	—	5,8	5,4	-0,4	
55	1-NO <sub>2</sub> -, 3-NO <sub>2</sub>	2	3,9	3,3	-0,6	—	—	—	/7, 12/
56		4,6	6,1	6,0	-0,1	1,5	1,2	-0,3	
57	1-NO <sub>2</sub> -, 3-OCH <sub>3</sub>	2	7,5	7,4	-0,1	3,1	2,7	-0,4	/7/
58	1-F-, 4-F	2,3, 5,6	8,9	9,3	0,4	3,9	3,8	-0,1	/6/
59	1-F-, 4-OCH <sub>3</sub>	2,6	—	—	—	4,7	4,8	0,1	/6/
60	1-F-, 4-NH <sub>2</sub>	2,6	—	—	—	5,1	5,3	0,2	/6/
61	1-F-, 2-F-, 3-F-, 4-F	6	7,1	6,5	-0,6	—	—	—	/15/
62	1-F-, 2-F-, 4-F-, 5-F	6	3,0	2,7	-0,3	—	—	—	/15/
63	1-F-, 2-F-, 3-F-, 5-F	6	4,0	3,9	-0,1	—	—	—	/15/
64	1-F-, 2-F-, 3-F-, 4-F-, 5-F	6	1,4	1,9	0,5	—	—	—	/15/
65	1-NO <sub>2</sub> -, 3-NO <sub>2</sub> -, 5-NO <sub>2</sub>	2, 4,6	1,9	0	1,9	—	—	—	/7, 12/



1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
66	$-N=$	2	-	-	-	6,7	5,7	-1,0	/7/
67		3	-	-	-	6,3	6,6	0,3	
68		4	-	-	-	6,1	6,4	0,3	
69	1-N-, 3-F	4	6,0	7,8	1,8	2,9	3,1	0,2	/7/
70		2	-	-	-	(<7,0)	2,2	(>5,0)	
71	1-N-, 3-Bz	4	7,1	7,7	0,6	4,4	3,1	-1,3	/7/
72	1-N-, 3-NO <sub>2</sub>	4	5,3	6,0	1,3	-	-	-	/7/
73		2	-	-	-	(<7,0)	0,8	(>6,0)	
74	1-N-, 3-OCH <sub>3</sub>	4	-	-	-	4,5	4,6	0,1	/7/
75	1-N-, 4-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,6	-	-	-	5,7	5,3	-0,4	/7/
76		3,5	-	-	-	6,0	5,8	-0,2	
77	1-N-, 3-NH <sub>2</sub>	4	-	-	-	5,7	5,7	0	/7/
78	1-N-, 3-N	5	-	-	-	4,0	3,7	-0,3	/7/
79	1-N-, 4-N	2,3	-	-	-	5,0	2,9	-2,1	/7/
		5,6							
80	$N=O-$	2	5,8	6,8	1,0	2,0	2,3	0,3	/7/
81		3				4,0	4,1	0,1	
82		4				4,5	4,2	-0,3	
83	1-NO-, 3-Bz	2	2,0	2,6	0,6	-	-	-	/7/
84	1-NO-, 3-OCH <sub>3</sub>	2	3,9	4,6	0,7	-	-	-	/7/
85	1-NO-, 4-OCH <sub>3</sub>	2,6	5,2	5,9	0,7	-	-	-	/7/
86		3	5,8	6,7	0,9	-	-	-	
87	1-NO-, 4-Cl	2,6	4,3	4,3	0	-	-	-	/7/
88		3	4,8	4,5	-0,3	-	-	-	
89	1-NO-, 4-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,6	6,5	6,4	-0,1	-	-	-	/7/
90		3	-	-	-	3,6	3,4	-0,2	
91	1-NO-, 2-OCH <sub>3</sub>	6	5,2	5,9	0,7	-	-	-	/7/
92	1-NO-, 3-N	2	2,4	2,2	-0,2	-	-	-	/7/
93		4	-	-	-	4,1	0,5	-3,6	
94		6	3,8	3,6	-0,2	-	-	-	

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
95	1-NO-, 4-N	2,6	3,2	2,9	-0,3	-	-	-	/7/
96		3,5	6,5	4,3	-2,2	2,6	0,5	-2,1	

Примечание к табл.1(продолжение):

6) Обмен в положение 3 сопровождается входением дейтерия в положение 6; перед анализом положение 6 было отмыто нагреванием образцов с водным раствором 50%  $H_2SO_4$  при  $150^0$  в течение 3-4 часов. 7) Символы N и NO в табл.1 и 2 обозначают гетероатом азота ( $\backslash N \backslash$ ) и N-окисную группу ( $\backslash \dot{N} \backslash -O^-$ ). 8) Здесь и далее для замещенных фенилметилсульфонов приводится ссылка на способ получения соответствующих замещенных тиафенолов; их превращение в тиаанизолы и , далее, в фенилметилсульфоны осуществлялось по общей методике /29/.

механизму неспецифической сольватации.

Соблюдение линейной зависимости (1) подтверждает заключение о преимущественно индукционном механизме влияния заместителей на обменную способность ароматических СН-связей для большой группы замещенных бензолов. Обращает, однако, на себя внимание тот факт, что все *п*-замещенные анилины (№№ 29-31, 60), а также некоторые из исследованных полизамещенных бензолов (№№ 32-34, 65) выпадают из установленной зависимости.

При попытке распространения соотношения (1) на замещенные гетероароматические соединения выяснилось, что, хотя для ряда таких соединений уравнение (1) удовлетворительно передает ход изменения констант скорости дейтерообмена, в значительном числе случаев (№№ 38-47, 66, 70-73, 79, 81, 82, 86, 88, 90, 93, 94, 95, 96) между измеренными на опыте и вычисленными значениями  $k_d$  также наблюдаются заметные расхождения.

Чтобы оценить, какой из электронных эффектов - индукционный, мезомерный или резонансный электромерный - ответственен за упомянутые случаи неподчинения значений  $\rho_j$  к соотношению (1), нами был проведен расширенный корреляционный анализ. Вычисление параметров множественной корреляции ( $R = 0,987$ ):

$$\rho_{K140} = (-9,39 \pm 0,17) + \quad (2)$$

$$+ (7,27 \pm 0,25) \sigma_j^{\text{орто}} + (4,32 \pm 0,42) \sigma_j^{\text{мета}} + (2,92 \pm 0,59) \sigma_j^{\text{пара}} + \\ + (0,60 \pm 0,25) \sigma_{R^0}^{\text{орто}} + (1,57 \pm 0,45) \sigma_{R^0}^{\text{мета}} + (2,81 \pm 0,62) \sigma_{R^0}^{\text{пара}} + \\ + (0,59 \pm 0,60) \sigma_{R^0}^{\text{орто}} + (-0,33 \pm 0,26) \sigma_{R^0}^{\text{мета}} + (0,03 \pm 0,32) \sigma_{R^0}^{\text{пара}}$$

выполнено по методу наименьших квадратов на ЭВМ "Урал" X).

Из сопоставления реакционных констант ( $\rho_j, \rho_{R^0}, \rho_{R^0}^{\text{мета}}$ ) следует, что, хотя во всей исследованной серии замещенных бензолов и гетероциклов индуктивный эффект заместителя оказывается весьма существенным, при обмене мета-и, в особенности, пара - положений ароматического кольца определенную роль играет электромерная резонансная составляющая; вклад мезомерного эффекта во всех случаях пренебрежимо мал<sup>XX</sup>).

X) Индукционные ( $\sigma_j$ ) и резонансные ( $\sigma_{R^0}, \sigma_{R^0}^{\text{мета}} = \sigma^- - \sigma_{R^0}^0$ ) постоянные заместителей взяты из [22, 23]; для гетероатома азота:  $\sigma_j = 0,45/19/$ ,  $\sigma_{R^0} = 0,25/19,23/$ ,  $\sigma^- = 1,23/18/$ ,  $\sigma_{R^0}^{\text{мета}} = 0,53$ ; для N-окисной группы:  $\sigma_j = 0,9/19/$ ,  $\sigma_{R^0} = -0,20$ ,  $\sigma^- = 1,53/24/$ ,  $\sigma_{R^0}^{\text{мета}} = 0,83$ .

XX) Обсуждение знака у константы  $\rho_{R^0}^{\text{мета}}$ , видимо, не имеет смысла из-за её малости.

После исключения последнего эффекта из корреляционной обработки получены следующие соотношения:

$$\lg k_{140^\circ} = -9,41 + 7,24 \sigma_y^o + 4,39 \sigma_y^M + 3,18 \sigma_y^N + \\ + 0,78 \sigma_R^o + 1,65 \sigma_R^M + 2,93 \sigma_R^N \quad (3)$$

$$(R = 0,998)$$

$$\lg k_{50^\circ} = -15,95 + 9,25 \sigma_y^o + 4,90 \sigma_y^M + 2,78 \sigma_y^N + \\ + 0,97 \sigma_R^o + 3,25 \sigma_R^M + 3,88 \sigma_R^N \quad (4)$$

$$(R = 0,981)$$

Физический смысл малости коэффициентов  $\rho_R^o$  по сравнению с коэффициентами  $\rho_y$  и  $\rho_R^M$  состоит, скорее всего, в том, что электронная пара ароматической СН-связи лежит в узловой плоскости  $\pi$ -системы и потому в статическом состоянии молекулы почти исключается возможность передачи эффекта заместителя (гетероатсма) на реакционный центр по  $\pi$ -электронному механизму. Такое представление не является, однако, удовлетворительным приближением к действительной картине электронных взаимодействий в переходном состоянии реакции: как и в других "заряженных" органических системах, в карбанионном переходном состоянии фенидного типа должна возрастать способность к  $\sigma, \pi$ -взаимодействию между реагирующей ароматической СН-связью и  $\pi$ -электронами бензольного кольца. В терминах корреляционного анализа этот общий результат квантовой химии /17/ находит выражение в том, что константы  $\rho_y$  и  $\rho_R^M$  становятся соизмеримыми по величине.

Отмеченная специфика механизма электронных взаимодействий предполагает значительное варьирование относительных вкладов  $\Delta \Delta \mathcal{G}_y$  и  $\Delta \Delta \mathcal{G}_R$  в изменение свободной энергии активации для конкретных заместителей. Поскольку для большинства заместителей характерны малые значения  $\sigma_R^o$ , вклад  $\Delta \Delta \mathcal{G}_R^o$ , как правило, много меньше, чем

$\Delta\Delta_{\text{с}}$ . Именно по этой причине электронное влияние всех таких заместителей удовлетворительно передается соотношением (1), пренебрегающим вкладом -C-эффекта. Слагаемое  $\Delta\Delta_{\text{с}}$ , которое учитывает стабилизацию переходного состояния по механизму сопряжения, приобретает существенное значение лишь в случае гетероатомных группировок ( $\text{N}^{\text{с}}$ ,  $\text{N}^{\text{с}}\text{-O}^{\text{с}}$ ) или таких сильных -C-заместителей, как  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SO}_2\text{CH}_3$ -группы.

Корреляционные соотношения (3) и (4) соблюдаются для большего числа соединений, чем соотношение (1); в частности, они правильно передают особенности электронных взаимодействий в 2-замещенных анилинах и ароматических N-окисях.

Рассмотрение возможности распространения соотношений (3) и (4) на соединения с тремя и более заместителями (гетероатомами) в ароматическом кольце показало, что все они могут быть разделены на две группы. К первой относятся полизамещенные бензолы и гетероциклы, в которых взаимное расположение и тип заместителей исключает взаимодействие между ними по резонансному механизму (РР 35, 39-43, 61-64). Измеренные константы скорости в этом случае близки к рассчитанным из соотношений (3) и (4). Для второй группы соединений, которую образуют производные бензола и пиридина, содержащие заместители противоположной полярности в сопряженных между собой положениях ароматического кольца, и соединения с несколькими сильными электроноакцепторными заместителями, суммарный электронный эффект не соответствует ожидаемому из аддитивной схемы (РР 32-34, 38, 45-47, 65). Этот результат подтверждает /18, 19/, что и в реакции дейтерообмена ароматических СН-связей нарушение аддитивности электронных влияний связано прежде всего с особенностями механизма передачи резонансного эффекта.

Тот факт, что соотношения (1)-(4), не учитывающие стерических характеристик заместителей, соблюдаются для широкого круга производных бензола, в том числе при об-



мене атома водорода, заключенного между двумя объемистыми заместителями, а также атомов в положениях 3 или 6 о-дизамещенных соединений (№№ 23, 24, 61-64, 91), свидетельствует либо о неучастии орто-взаимодействий в изменении свободной энергии активации, либо (что, по-видимому, более вероятно) о приблизительном постоянстве вклада, который они вносят в величину  $\ell_g$  к.

Более сложная картина наблюдается для азинов, у которых в орто-положении к гетероатому азота находится  $\text{OCH}_3$ -заместитель (№№ 36, 45-47). Как и в исследованных ранее реакционных сериях (дейтерообмен  $\text{CH}_3$ -группы в метильных производных гетероциклов /18/, гидролиз эфиров пиридин-карбоновых кислот /20/, интенсивности полос колебаний  $\text{CH}_3$ -группы /19/, ароматических  $\text{CH}$ -связей /19/ и "скелетных"  $\text{C}-\text{C}$ -колебаний кольца /25/ в ИК-спектрах, частоты ядерного квадрупольного резонанса  $\text{Cl}^{35}$  /19/, химические сдвиги в ПМР-спектрах /19/, дипольные моменты /26/), при дейтерообмене ароматических  $\text{CH}$ -связей таких соединений как 2-метоксипиридин (положение 3), 2,4-диметоксипиримидин (положение 5), 2,4,6-триметоксипиримидин (положение 5), 3,6-диметоксипиридазин (положения 4 и 5) обнаруживаются заметные отрицательные отклонения от установленных корреляционных соотношений, являющихся, вероятно, следствием сильного резонансного взаимодействия между гетероатомом азота и о- $\text{OCH}_3$ -заместителем.

Корреляционные соотношения не дают также возможности количественно описать электронное влияние гетероатома азота на скорость дейтерообмена соседних  $\text{CH}$ -связей в молекулах азотистых гетероциклов (№№ 66, 70, 73, 79, 93, 96). Последнее является отражением осложнений механизма электронных взаимодействий в пиридиновом цикле, которые обусловлены наложением на электроноакцепторный  $-J$ ,  $\text{C}$ -эффект гетероатома азота противоположно направленного " $\alpha$ -эффекта его неподеленной пары" /7, 16, 19/. Если принять в качестве меры  $\alpha$ -эффекта разность между вычисленными и экспериментально найденными значениями  $\ell_g$  к,

то на основании результатов проведенной нами корреляционной обработки кинетических данных по дейтерообмену в различных средах можно сделать вывод о наличии достаточно четко выраженной зависимости величины этого эффекта от свойств растворителя. Действительно, в то время как полученное из уравнений (1)–(3) эффективное значение индукционной постоянной гетероатома  $\text{N}^{\text{H}}$ , описывающее поведение пиридина-2Д при дейтерообмене в растворе  $\text{CH}_3\text{OK} + \text{CH}_3\text{OH}$  ( $\sigma_y(2\text{N})_{\text{эф}} = 0,32$ ), оказывается лишь немного меньшим "нормального" значения  $\sigma_y(2\text{N}) = 0,45/19/$ , аналогичный расчет этой величины из данных по обменной способности пиридина-2Д в растворе  $\text{NH}_2^{\text{H}} + \text{N H}_3(\text{ж})/27, 5/$  дает эффективное значение  $\sigma_y(2\text{N}) \approx 0$ . Это значение, по-видимому, близко соответствует максимальному проявлению  $\alpha$ -эффекта гетероатома  $\text{N}^{\text{H}}$  в реакции дейтерообмена, сравнимому с таковым в корреляциях, полученных для некоторых спектроскопических серий – интенсивность полос валентных колебаний ароматических  $\text{CH}$ -связей в ИК-спектрах /21/ и резонансная частота  $\nu_{\text{св}}^{35}$  в ЯКР спектрах  $\text{C}^{35}/19/$ , где эффективное значение  $\sigma_y(2\text{N})$  колеблется в пределах  $-0,05 \div -0,15$ .

Сходным образом гетероатом азота влияет на обменную способность водорода ароматических  $\text{CH}$ -связей в пиридине при проведении реакции в полярном апротонном растворителе.

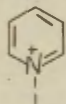
Таблица 3.

Изотопный обмен ароматических  $\text{CH}$ -связей пиридина в растворе  $\text{DMCO} + 0,23\text{н трет. BuOK}$

Соединение	$t, ^\circ\text{C}$	$k \cdot 10^5$ $\text{сек}^{-1}$
пиридин – 2Д <sub>1</sub>	140	0,03
пиридин – 3Д <sub>1</sub>	80 105	2,0 8,8
пиридин – 4Д <sub>1</sub>	65 80	3,0 10,0

Как видно из табл.3, константы скорости для неэквивалентных положений кольца пиридина при проведении обмена в растворе (ДМСО + трет.-BuOK) изменяются следующим образом:  $k_{2N} : k_{3N} : k_{4N} = 1:10^3:5 \cdot 10^3$  (соответствующее отношение констант скорости в растворе ( $\text{NH}_2^- + \text{NH}_3(\text{ж})$ ) составляет  $k_{2N} : k_{3N} : k_{4N} = 1:10^2:3 \cdot 10^{22/27}$ , тогда как в растворе ( $\text{CH}_3\text{O}^- + \text{CH}_3\text{OD}$ )  $k_{2N} : k_{3N} : k_{4N} = 1:2,5:4$ ).

Наблюдаемое различие в степени выраженности  $\alpha$ -эффекта, вероятно, является результатом влияния, которое может оказывать на эффективную электроотрицательность гетероатома азота специфическая сольватация гетероароматического субстрата гидроксилсодержащим полярным растворителем. Известно, что в спиртовой среде имеет место частичное протонирование молекулы пиридина



(за счет образования водородной связи между гетероатомом  $\text{N}''$  и молекулой спирта), вызывающее смещение неподеленной пары электронов  $\text{НОСН}_3$  азота в сторону от ароматического кольца и ослабляющего тем самым его воздействие на соседнюю ароматическую  $\text{CH}$ -связь. Напротив, в жидком аммиаке и диметилсульфоксиде – растворителях с весьма низкой протонодонорной сольватирующей способностью – сольватация гетероароматического субстрата резко уменьшается и, соответственно, возрастает вклад  $\alpha$ -эффекта гетероатома азота в его суммарное электронное влияние.

Заключение о том, что величина " $\alpha$ -эффекта" существенно зависит от специфической сольватации гетероатома  $\text{N}''$ , подтверждается результатами изучения кинетики дейтериеобмена ароматических  $\text{CH}$ -связей замещенных пиридинов. Как видно из табл.2, введение электроноакцепторного заместителя в пиридиновый цикл (№№ 70, 73, 79, 96) приводит к усилению " $\alpha$ -эффекта", а введение электронодоноров – к его ослаблению (№ 75). Это можно объяснить способностью заместителя влиять не только на реакционный центр, но и на степень вовлечения неподеленной па-

ры электронов гетероатома  $\text{N}''$  в Н-связывание, изменяя тем самым местоположение электрического центра тяжести реагирующей СН-связи в о-положении гетероароматического кольца<sup>х)</sup>.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Для исследования были взяты либо продажные препараты, либо соединения, синтезированные по известным в литературе способам (ссылки на метод получения приведены в табл.1). Все соединения и растворители подвергнуты тщательной очистке и сушке.

Методика проведения обменной реакции описана ранее/28/.

Содержание дейтерия определялось методом низковольтной масс-спектрометрии. В большинстве случаев анализ производился по молекулярному иону, для замещенных сульфонов и сульфоксидов – по осколочному иону, возникающему при отрыве  $\text{CH}_3$ -группы от исходной молекулы.

### ЛИТЕРАТУРА.

1. A.I.Shatenstein, Adv.Phys.Org.Chem., 1, 155 (1963)
2. A.Streitwieser, Jr., I.H.Hammons, Progr.Phys.Org.Chem., 3, 41 (1965).
3. C.E.Hall, E.M.Libley, E.L.James, J.Org.Chem., 28, 311 (1963)
4. J.Hine, P.B.Langford, J.Org.Chem., 27, 4149 (1962)
5. Ю.И.Раннева, А.И.Шатенштейн, в сб. "Корреляционные уравнения в органической химии", Тарту, 1962, том 1, стр.136
6. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, Isotopenpraxis, 3, 269 (1967).

<sup>х)</sup> В первом приближении упомянутая способность изменяется симбатно с величиной рК гетероароматической молекулы как основания.



7. И.Ф.Тупицын, Н.Н.Зацепина, А.В.Кирова, Ю.М.Капустин, Реакц.способн.органических соединений, 5, 601, 613, 626 636 (1968).
8. Н.Н.Зацепина, Ю.Д.Каминский, И.Ф.Тупицын, Реакц.способн. органич.соединений, 6, 448 (1969).
9. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, А.В.Кирова, Реакц.способн. срганич.соед., 6, 257 (1969).
10. J.A.Zoltewicz et al, J.Am.Chem.Soc., 87, 2640 (1965); 89, 3358 (1967); 91 3501 (1969).
11. J.A.Zoltewicz, G.M.Kauffman, J.Org.Chem., 34, 1405 (1969)
12. J.R.Bellebanc, G.Sala., J.Chem.Soc., Perkin Trans, II , 1972, 169.
13. R.D.Guthrie, D.R.Wesley, J.Am.Chem.Soc., 92, 4057 (1970)
14. А.И.Шатенштейн, И.О.Шапиро, И.А.Романский, ДАН СССР, 174, 1138 (1967)
15. A.Streitwieser, J.A.Kundson, F.Mares., J.Am.Chem.Soc., 90, 649 (1968)
16. R.A.Abramovitch, Chem.Comm., N 1, 55 (1967)
17. P.G.Lykos, Adv.Quant.Chem., 1, N.Y., 1964, p.171.
18. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, А.В.Кирова, Реакц.способн. органич.соединений, 9, 195 (1972).
19. И.Ф.Тупицын, Н.Н.Зацепина, А.В.Кирова, Н.С.Колодина. Реакц.способность органических соединений, 9, 207 (1972).
20. A.D.Campbell et al., J.Chem.Soc.B., 1970, 1068
21. И.Ф.Тупицын, Н.Н.Зацепина, Н.С.Колодина, Реакционная способность органич.соединений, 5, 931 (1968)
22. Ю.А.Жданов, В.И.Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Изд-во Ростовского Университета, 1966.
23. I.M. Angelelli , R.T.C.Brownlee, A.R.Katritzky, R.D.Topson, L.Yakhontov, J.Am.Chem.Soc., 91, 4500 (1969)
24. Н.Н.Зацепина, А.В.Кирова, И.Ф.Тупицын, Реакционная способность органич.соед., 5, 70 (1967).
25. A.R.Katritzky et al., J.Am.Chem.Soc., 91, 636 (1969)
26. D.G.Zeis et al., J.Am.Chem.Soc., 67, 79 (1945).



27. И.Ф.Тупицын, Н.К.Семенова, в сб."Работы по термодинамике и кинетике", Изд-во "Химия", 1966, стр.89.
28. Н.Н.Зацепина, И.Ф.Тупицын, Л.С.Эфрос, в сб."Химия и технология изотопов", вып.56, ИИЗ (1967), Изд-во "Химия"
29. H.Gilman, N.J.Beaber, J.Am.Chem.Soc., 47, 1449 (1975)
30. D.Barnard, J.M.Fablaak, H.P.Koch., J.Chem.Soc., 1949, 2442.
31. K.Brand, A.W.Legerzapf, Ber., 70, 284 (1937)
32. C.M.Suter, H.L.Hansen, J.Am.Chem.Soc., 54, 4100 (1932).
33. J.H.Simons, E.O.Ramler, J.Am.Chem.Soc., 65, 391 (1943).
34. E.T.McBee, J.Am.Chem.Soc., 69, 947 (1947)
35. D.Aelony, J.Am.Chem.Soc., 56, 2063 (1939)
36. J.H.Brown, J.Chem.Soc., 1949, 99
37. W.R.Waldrok, E.E.Reid, J.Am.Chem.Soc., 45, 2399 (1923)
38. Препаративная органическая химия, Изд-во "Химия", М., 1964, стр. 234.
39. J.D.London, J.Ogg, J.Chem.Soc., 1955, 792.
40. W.T.Caldwell, J.Am.Chem.Soc., 73, 5125 (1951)
41. R.G.Jones, J.Am.Chem.Soc., 69, 2346 (1947)
42. Синтезы органических препаратов, т.2, стр.467.
43. E.Ochiai, Aromatic Amine Oxides, Amsterdam, London, New York, 1967.
44. G.E.Hilbert, T.B.Johnson, J.Am.Chem.Soc., 52, 2004 (1930).

On Electronic Interactions in Polysubstituted Benzenes and Their Heteroanalogues Studied by Hydrogen Isotopic Exchange Method

I.F. Tupitsyn, N.N. Zatsepina, A.V. Kirova,  
Yu.L. Kaminsky, A.G. Ivanenko

State Institute of Applied Chemistry,  
Leningrad

Received January 23, 1973.

S u m m a r y

The kinetics of the aromatic CH-bonds isotopic exchange for a large series of mono- and polysubstituted benzenes and their nitrogen heteroanalogues in  $\text{CH}_3\text{OK} + \text{CH}_3\text{CD}$  solutions have been studied. The results are listed in Table 1 in the Russian text. The logarithms of rate constants (including additional literature data, see Table 2) have been correlated with characteristic parameters such as  $\sigma_I$ ,  $\sigma_R^0$ ,  $\sigma_R^-$ . The established multiple correlation (Eq. (2)) shows the importance of the inductive effect; the electromeric resonance effect apparently due to the  $\sigma, \pi$ -interactions has some significance for the stabilisation of the transition state; the mesomeric effect plays only a negligible role in the  $\lg k$  variations.

The fact that the additivity rule for  $\lg k$  breaks down for some polysubstituted compounds is considered as an evidence of distortions due to the polar conjugation.

From the data for several reaction series of isotopic exchange of the aromatic CH-bonds one can conclude that the specific solvation of nitrogen heterocycle by the solvents molecules causes a considerable decrease in the " $\alpha$ -lone pair effect" of heteroatom  $\text{N}^-$ .

## О ЕДИНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭКВИВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЕЙ КОМПЛЕКСОВ ПРОТОНА С ОКСОНИЕВЫМИ ОСНОВАНИЯМИ И САМОГО ГИДРАТИРОВАННОГО ПРОТОНА ОТ ИХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ РАЗМЕРОВ

М.М.Карельсон, Ю.Л.Халдна, В.А.Пальм

Тартуский государственный университет, лаборатория химической кинетики и катализа, г. Тарту, Эст.ССР.

Поступило 5 февраля 1973 г.

Показано существование единой для комплексов всех оксониевых оснований с гидратированным протоном и самого гидратированного протона зависимости эквивалентных электропроводностей, определенных методом дифференциальной кондуктометрии, от обратной величины эффективного радиуса  $r$  этих комплексов, оцененной из соответствующей аддитивной рефракции.

В ряде работ<sup>I-8</sup> методом дифференциальной кондуктометрии исследовано комплексообразование протона с оксониевыми основаниями в водных растворах серной кислоты. При этом получены также данные об эквивалентных электропроводностях этих комплексов в указанных растворах, вычисляемых из экспериментально определяемых величин  $\Delta\lambda$ . Последние имеют следующее содержание (см.<sup>I</sup>):

$$\Delta\lambda = \lambda_{H_3O^+} - \lambda_{B \cdot H_3O^+} \quad (I)$$

где  $\lambda_{H_3O^+}$  - эквивалентная электропроводность протона и

$\lambda_{B \cdot H_3O^+}$  - эквивалентная электропроводность комплекса протона с основанием ( $B \cdot H_3O^+$ ) в данном растворе.

Как показано в работе<sup>9</sup>, величина  $\lambda_{H_3O^+}$ , определяе-

мая методом дифференциальной кондуктометрии, остается постоянной в широком диапазоне концентраций  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0 + 65 % по весу). При этом она равна предельной эквивалентной электропроводности

$$\Lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\infty} = 350$$

(при 25°C)\*.

Исходя из этого, можно вычислить величины

$$\Lambda_{\text{B} \cdot \text{H}_3\text{O}^+} = \Lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\infty} - \Delta \Lambda \quad (2)$$

где  $\Lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\infty}$  - предельная эквивалентная электропроводность протона при данной температуре. Набор величин  $\Lambda_{\text{B} \cdot \text{H}_3\text{O}^+}$  приведен в таблице I.

Уже на первый взгляд обращают на себя внимание относительно высокие значения  $\Lambda_{\text{B} \cdot \text{H}_3\text{O}^+}$ , по сравнению с эквивалентными электропроводностями других катионов (кроме  $\text{H}^+$ ). При этом представляет значительный интерес, не связаны ли величины  $\Lambda_{\text{B} \cdot \text{H}_3\text{O}^+}$  с какими-либо молекулярными параметрами комплексов  $\text{B} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$ .

На рис. I приведена зависимость  $\Lambda_{\text{B} \cdot \text{H}_3\text{O}^+}$  от радиуса комплекса  $\text{B} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$ . Последняя выражена в условных единицах длины, так как на ось абсцисс нанесены значения  $R_{\text{D}(\text{B} \cdot \text{H}_3\text{O}^+)}^{-1/3}$  (где  $R_{\text{D}}$  - молекулярная рефракция данного комплекса, рассматриваемая в качестве его истинного объема, вычислена по Фогелю<sup>IU</sup>), которые, в принципе, эквивалентны радиусами указанных комплексов\*\*

$$r = k \cdot R_{\text{D}}^{-1/3} \quad \text{где} \quad k = 0,734^{I4} \quad (3)$$

\*Аналогичный результат получен для водных растворов хлорной кислоты (в интервале 0 + 50% по весу<sup>28</sup>).

\*\*При вычислении  $R_{\text{D}(\text{B} \cdot \text{H}_3\text{O}^+)}$  к аддитивной величине для B добавлялось утроенное значение инкремента (1,66) для O-H связи. Для комплексов с гидратационным числом 2 к указанной величине добавлялась удвоенная величина  $R_{\text{D}}$  для  $\text{H}_2\text{O}$ .

На рис. 1 приведена также прямая, соответствующая предельному закону Стокса<sup>12</sup> для случая движения сферической макроскопической частицы в идеальной гидродинамической среде:

$$\lambda_0 = \frac{z F^2}{6 \pi N \eta_0 r_0} \quad (4)$$

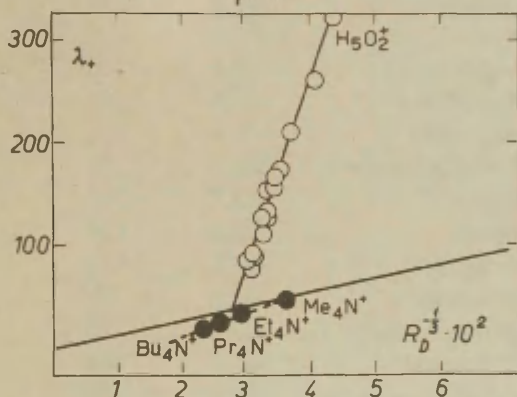


Рис. 1. Зависимость эквивалентных электропроводностей ионов  $\text{B} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{MR}_4^+$  от радиуса этих ионов.

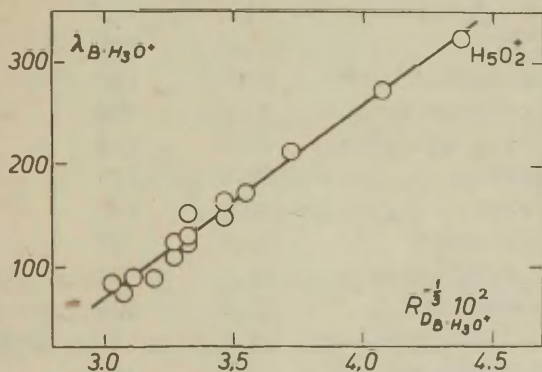


Рис. 2. Зависимость  $\lambda_{\text{B} \cdot \text{H}_3\text{O}^+}$  от  $R_D^{-1/3}$  при гидратационном числе  $\text{B} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$ , равной нулю.



Таблица I.

Значения  $\Lambda_{\text{B} \cdot \text{H}_3\text{O}^+}$  для оснований.

№№	Основание	Темпера- тура ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Lambda_{\text{B} \cdot \text{H}_3\text{O}^+}$	Ссылка
1	2	3	4	5
I	Метанол	20,0	260	3
2	Этанол	20,0	210	3
3	н-Пропанол	20,0	165	3
4	Пропанол-2	20,0	155	3
5	н-Бутанол	20,0	125	3
6	Метилпропанол-2	20,0	110	3
7	Ацетон	20,0	177	I7
8	Ацетон	15,0	168	4
9	Бутанон-2	20,0	125	4
10	Пинаколин	20,0	85	4
11	Циклогексанон	20,0	75	4
12	Нитрометан	40,0	146	18(HCl)
13	Этиленхлоргидрин	20,0	175	5
14	1,3-Диоксолан	20,0	130	6
15	Метилаль	20,0	167	6
16	1,2-Диметоксиэтан	20,0	89	6
17	1,2-Диметоксипентан	20,0	-55*	6
18	Диоксан	20,0	158	6
19	Диэтиловый эфир	20,0	153	6
20	Тетрагидропиран	20,0	152	6
21	Тетрагидрофуран	20,0	170	6
22	Бензол	20,0	175	I7
23	Фенол	35,0	127	6
24	Бензамид	35,0	57	6
25	1,2-Дихлорэтан	25,0	94	I7
26	Ацетанилид	25,0	100	I9
27	3-Метилацетанилид	25,0	34	I9
28	Уксусная кислота	25,0	226	20

\*Видимо, имеет место присоединения двух протонов.

Продолжение таблицы I.

I	2	3	4	5
29	Пропионовая кислота	25,0	178	20
30	$\beta$ -Хлорпропионовая кислота	25,0	161	20
31	Этилацетат	25,0	145	20
32	Метилпропионат	25,0	150	20
33	Этилпропионат	25,0	140	20
34	Пропионамид	15,5	125	20
35	м-Нитрофенол	35,0	157	8
36	п-Нитрофенол	35,0	127	8

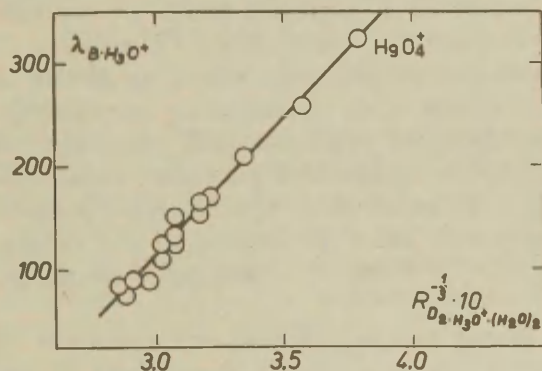


Рис. 3. Зависимость  $\lambda_{В \cdot H_3O^+}$  от  $R_D^{-1/3}$   
при гидратационном числе для  
 $В \cdot H_3O^+$ , равным двум

где  $z$  - заряд иона,  $\lambda_0$  - предельная эквивалентная электропроводность в  $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{экв}^{-1}$ ;  $\eta_0$  - вязкость чистого растворителя в пуазах,  $N$  - число Авогадро,  $F$  - число Фарадея.

Как видно из рис. 1, для комплексов  $\text{В} \cdot \text{Н}_3\text{О}^+$  наблюдаются большие положительные отклонения от предельного закона Стокса. Хотя зависимость от  $R_D^{-1/3}$  практически не отличима от прямой, последняя характеризуется намного большим наклоном, чем это следует из закона Стокса. К тому же, указанная прямая явно не проходит через начало координат, и ей соответствует отрицательный отрезок ординаты, лишенный прямого физического смысла ( $\mathcal{N} < 0$ ). В принципе аналогичные, хотя и существенно меньшие отклонения от закона Стокса имеют место и для тетраалкиламмониевых и триалкиламмониевых ионов (см. рис. 1)<sup>12</sup>. Для объяснения последних предложены модели, согласно которым для них закон Стокса (4) реально выполняется и наблюдаемое несогласие с ним связано либо с пренебрежением асимметричностью этих ионов<sup>13</sup>, либо использованием неподходящих величин  $r_{\text{NR}}^+$ <sup>14</sup>.

Не вникая в детальный анализ объяснений такого рода, следует отметить, что значения  $\mathcal{N}$  ионов типа  $\text{В} \cdot \text{Н}_3\text{О}^+$  не могут быть интерпретированы исходя из закона Стокса (для этого потребовалось бы пользоваться неправдоподобно большими, так называемыми отрицательными гидратационными числами, либо абсолютно нереальными факторами асимметричности).

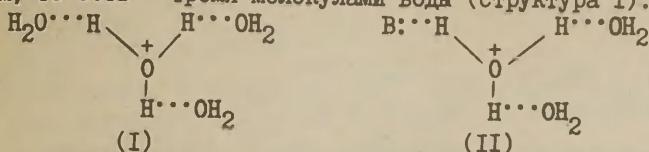
Тем не менее существует реальная взаимосвязь между эквивалентной электропроводностью и размерами комплексов типа  $\text{В} \cdot \text{Н}_3\text{О}^+$ . На рис. 2 приведена зависимость  $\mathcal{N}_{\text{В} \cdot \text{Н}_3\text{О}^+}$  от  $R_D^{-1/3}$ .

Особый интерес представляет точка для гидратированного протона ( $\mathcal{N}_{\text{Н}_3\text{О}^+} = 350$ ). В зависимости от принимаемого числа гидратации, эта точка занимает на графике 2 резко разные положения, причем на общую с другими оксониевыми основаниями прямую точно ложится точка для протона, гидратированного двумя молекулами воды.

Однако, это ни в коем случае не может рассматриваться как аргумент в пользу принятия модели гидратированного протона, соответствующего составу  $\text{Н}_5\text{О}_2^+$ . Такой вывод следует из нижеприводимого хода рассуждений.

Допустим, что гидратированному протону соответствует

ион оксония, гидратированный наиболее "естественным" образом, то есть - тремя молекулами воды (структура I):



В таком случае комплекс основания В с гидратированным протоном естественнее всего изобразить структурой  $\text{H}^{23}$ . Из последней же следует, что все такие комплексы соответствуют составу  $\text{В} \cdot \text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_2$  - то есть - характеризуются гидратационным числом 2. Если вычислить значения  $R_{\text{D}(\text{В} \cdot \text{H}_3\text{O}^+)}^{-1/3}$  исходя из такого предположения, то получается едва ли не лучшая линейная корреляция с экспериментальными значениями  $\Lambda_{\text{В} \cdot \text{H}_3\text{O}^+}$ , причем теперь на общую с другими оксониевыми основаниями прямую попадает точка для  $\text{H}_3\text{O}_4^+$ , то есть - соответствующая структуре I (см. рис. 3). Последняя предложена во многих работах <sup>21-23</sup>

Точки для циклических оснований с центром основности на гетероатоме цикла (№№ 18, 20 и 21 из таблицы I) отклоняются от обеих упомянутых линейных зависимостей, причем в сторону завышения значений  $\Lambda_{\text{В} \cdot \text{H}_3\text{O}^+}$ . Возможно, что это связано с недостаточно точным совпадением эффективного радиуса этих комплексов с величинами  $R_{\text{D}(\text{В} \cdot \text{H}_3\text{O}^+)}^{-1/3}$ , например, вследствие неучета в последних фактора асимметрии.

Обработка зависимости  $\Lambda_{\text{В} \cdot \text{H}_3\text{O}^+}$  от  $R_{\text{D}}^{-1/3}$  методом наименьших квадратов (без учета упомянутых точек для циклических оснований), приводит к следующим результатам:

Гидратационное число комплексов  $\text{В} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$  равно нулю:

$$\Lambda_{\text{В} \cdot \text{H}_3\text{O}^+} = - ( 484 \pm 25 ) + ( 1850 \pm 7 ) R_{\text{D}(\text{В} \cdot \text{H}_3\text{O}^+)}^{-1/3}$$

$$r = 0,990$$

$$s = 10,1$$

Гидратационное число комплексов  $\text{В} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$  равно двум:

$$\Lambda_{\text{В} \cdot \text{Н}_3\text{О}^+} = - ( 686 \pm 31 ) + ( 2665 \pm 10 ) R_D^{-1/3} (\text{В} \cdot \text{Н}_3\text{О}^+) (\text{Н}_2\text{О})_2$$

$$r = 0,995$$

$$s = 9,8$$

Эти зависимости могут использоваться в целях расчета величин  $\Delta \Lambda$  при дифференциально-кондуктометрическом исследовании основностей в растворах сильных кислот.

Небезынтересно отметить, что получение дифференциально-кондуктометрическим методом величины  $\Lambda_{\text{В} \cdot \text{Н}_3\text{О}^+}$  для амидов кислот (см. № № 26, 27 в табл. I) ложатся на общую прямую с оксониевыми основаниями и явно отклоняются от зависимостей для аммониевых ионов. Это говорит в пользу справедливости вывода о протонизации амидов по карбонильному кислороду<sup>24-27</sup>

Можно показать, что в некотором аспекте метод дифференциальной кондуктометрии дает результаты, качественно отличающиеся от данных классической кондуктометрии.<sup>6,7</sup> Поэтому вопрос о физическом содержании установленной зависимости электропроводностей  $\Lambda_{\text{В} \cdot \text{Н}_3\text{О}^+}$  от молекулярных размеров комплексов  $\text{В} \cdot \text{Н}_3\text{О}^+$ , а также о возможных механизмах электропроводности этих комплексов требует особого исследования и обсуждения. Сама проблема об общих особенностях данных, полученных методом дифференциальной кондуктометрии, или эквивалентными методами, заслуживает особого рассмотрения.

#### Л и т е р а т у р а

1. Ю.Л.Халдна, В.А.Пальм, ДАН СССР, 135, 667 (1960)
2. Ю.Л.Халдна, Х.И.Куура, Р.К.Пюсс, Реакц. способн. орг. соедин., 2, №1, 186 (1965)
3. Ю.Л.Халдна, Х.И.Куура, Реакц. способн. орг. соедин., 3, №1(7), 199 (1966)
4. Ю.Л.Халдна, Х.И.Куура, Реакц. способн. орг. соедин., 3, №2(8), 187 (1966)
5. Ю.Л.Халдна, Х.И.Куура, Реакц. способн. орг.соедин., 3, №4(10), 91 (1966)



6. Ю.Л.Халдна, Х.И.Куура, Реакц. способн. орг. соедин., 3, №4(10), 101 (1966)
7. Ю.Л.Халдна, Х.И.Куура, Реакц. способн. орг. соедин., 3, №4(10), 110 (1966)
8. Ю.Л.Халдна, Х.И.Куура, Ж. физ. химии, 41, 2787 (1967)
9. М.М.Карелсон, В.А.Пальм, Ю.Л.Халдна, Реакц. способн. орг. соедин., 9, №3(33), 831 (1972)
10. Справочник химика, т.1, "Химия", М.-Л., 1962, стр. 389
11. E.D. Moelwyn-Huges, Physical Chemistry, Pergamon Press, London, 1961
12. R.Robinson, R.H. Stokes, Electrolytic solutions, London, Butterworths, 1959
13. J.T.Edward, Sci. Proc. Roy. Dublin Soc., 27, 273 (1956)
14. Б.С.Крумгальз, К.П.Мищенко, Д.Г.Трабер, Ж. эксп. теор. хим., 7, 98 (1971)
15. G.Zundel, Hydratation and Intermolecular Interaction, Acad. Press, New York, 1969
16. Ю.Л.Халдна, Р.К.Пюсс, Реакц. способн. орг. соедин., 2, №4(6), 91 (1965)
17. П.Я.Тальтс, Ю.Л.Халдна, Реакц. способн. орг. соедин., 10, №1, 107 (1973).
18. Ю.Л.Халдна, Х.И.Куура, Х.Э.Лаанесте, Р.К.Пюсс, Ж. физ. хим., 39, 863 (1964)
19. Х.И.Куура, М.Э.-Э.Тамме, Ю.Л.Халдна, Реакц. способн. орг. соедин., 8, №4(30), 1201 (1971)
20. Ю.Сийгур, Ю.Л.Халдна, Реакц. способн. орг. соедин., 5, №2(16), 547 (1968)
21. R.P.Bell, The Proton in Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1959
22. M.Eigen, Angew. Chem., 75, 489 (1963)
23. H.J.Campbell, J.T.Edward, Can. J. Chem., 38, 2109 (1960)
24. C.G.Smith, J.D.Robinson, J. Amer. Chem. Soc., 79, 1349 (1957)
25. R.J.Gillespie, T.Birchall, Can. J. Chem., 41, 148 (1963)
26. Ю.В.Моисеев, Г.И.Батюков, М.М.Винник, Изв. АН СССР, сер. физ., 26, 1306 (1962)
27. G.A.Olah, A.M.White, Chem. Rev., 70, 561 (1970)

On Common Relationship between Equivalent  
Conductivity of Complexes of Proton with  
Oxonium Bases and of the Proton Itself  
upon Their Molecular Size

M.M. Kareison Ü.L. Haldna

V. A. Palm

Chemistry Department, Tartu State Univer-  
sity, Tartu, Estonian S.S.R., U.S.S.R.

Received February 5, 1973

S u m m a r y

The complexing between the hydrated proton and oxonium bases in aqueous solutions of  $H_2SO_4$  can be investigated making the use of precise differential conductometry<sup>1-8</sup> and the quantities

$$\Delta\lambda = \lambda_{H_3O^+} - \lambda_{B \cdot H_3O^+}$$

can be measured ( $\lambda_{H_3O^+}$  and  $\lambda_{B \cdot H_3O^+}$  denote the equivalent conductivities for proton and for complex  $B \cdot H_3O^+$  respectively).

It is experimentally proved<sup>9</sup> that the  $\lambda_{H_3O^+}$  value, estimated by differential conductometry, remains constant over the concentration range up to 65 per cent (w)  $H_2SO_4$  and at 25°C we obtain

$$\lambda_{H_3O^+} = \lambda_{H_3O^+}^{\infty} = 350$$

Hence, the quantities

$$\lambda_{B \cdot H_3O^+} = \lambda_{H_3O^+} - \Delta\lambda$$

can be calculated.

In this study a linear relationship between quantities  $\lambda_{B \cdot H_3O^+}$  and  $R_D(B \cdot H_3O^+)^{-1/3}$  was observed. ( $R_D(B \cdot H_3O^+)$  is the Fogel's

additive molecular refraction of the complex investigated).  $R_D^{1/3}$  is considered to be proportional to the radius of the complex  $B \cdot H_3O^+$ . The respective straight line had nothing common with Stokes' law for the mobility of macroscopic sphere in hydrodynamically ideal media (see Fig. 1). Experimental data (see Table 1) treated by the least square method lead us to regression parameters as follows:

$$\lambda_{B \cdot H_3O^+} = - (484 \pm 25) + (1870 \pm 7) R_D^{1/3} (B \cdot H_3O^+) \quad (a)$$

$$r = 0.990 \quad s = 10.1$$

It is impossible (methodologically) to interpret this discrepancy in terms of the unsymmetry of the complex  $B \cdot H_3O^+$ , or of large (so-called) negative hydration numbers.

A  $\lambda_{H_3O^+}$  value for the hydrated proton exactly satisfies the relationship observed, if the structure  $H_5O_2^+$  is assumed (see Fig. 2). However, one cannot interpret this fact as a proof of the real existence of such a structure. Assuming for hydrated proton the most "natural" structure I (see the Russian text), one can conclude that complexes  $B \cdot H_3O^+$  are hydrated by two water molecules (see the structure II).

Indeed, there exists an excellent linearity:

$$\lambda_{B \cdot H_3O^+} = (-686 \pm 31) + (2665 \pm 10) R_D^{1/3} (B \cdot H_3O^+ (H_2O)_2) \quad (b)$$

$$r = 0.995 \quad s = 9.8$$

The point for the particle  $H_9O_4^+$  is situated exactly on the respective regression line (see Fig. 3). The relationships reported support the assumption that the mechanisms for the mobility of the proton and that for the complexes of the proton with the oxonium bases must be common.

Specification of this mechanism and the effect, the nature of which could be named as an "effect of differential conductometry" (the constancy of  $\lambda_{H_3O^+}$  in broad range of the concentration of  $H_2SO_4$ ) shall be a subject for further investigation and discussion.

It is remarkable that the  $\lambda_{B \cdot H_3O^+}$  value for acetanilide and benzamide satisfy the relationships (a) or (b). This fact is in favour of the viewpoint that the protonation

of amides occurs at the carbonyl group. But, it should be kept in mind that complexes  $B \cdot H_2O^+$  are not identical with the classical protonated form  $BH^+$ .

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ РЕАГЕНТОВ НА СКОРОСТЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ С  $\alpha$ -БРОМКЕТОНАМИ

Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, Ж.П.Гельбина, Е.В.Кириллов

Донецкое отделение физико-органической химии института  
физической химии им.Л.В.Писаржевского АН УССР,  
Донецкий государственный университет

Поступило 7 февраля 1973 г.

Изучена кинетика взаимодействия алифатических аминов различного строения с пара-, мета- и орто-производными фенацилбромида в бензоле при 25°. На основании обработки полученных данных при помощи соответствующих корреляционных уравнений показано, что влияние структуры электрофила не сказывается на чувствительности реакции к структурным изменениям в нуклеофиле. Введение орто-заместителей в молекулу фенацилбромида приводит к существенному падению скорости реакции, зависящему от степени экранирования атома азота в амине.

При исследовании кинетики взаимодействия аминов с производными фенацилбромида было найдено<sup>1-3</sup>, что мета- и пара-заместители в бензольном ядре электрофила воздействуют на скорость указанного процесса по электронному механизму, и это влияние может быть описано количественно<sup>2,3</sup> при помощи уравнения Гаммета. Введение же двух метильных групп в орто-положения вызывает существенное (примерно в 300 раз<sup>3</sup>) замедление процесса<sup>1,3</sup> за счет стерических препятствий.

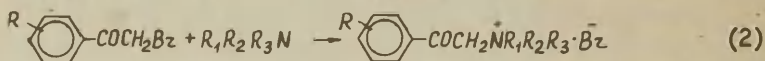
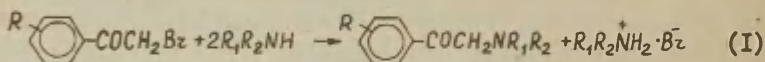
Скорость этих реакций оказалась весьма чувствительной и к изменению пространственной структуры нуклеофила, что было обнаружено при рассмотрении соответствующих данных для процессов с участием алифатических<sup>4</sup> и N-алкилароматических<sup>5</sup> аминов.



Представляло интерес выяснить, как скажется изменение строения одного из реагентов на чувствительность рассматриваемой реакции к влиянию структуры другого.

Указанная проблема в отношении к реакциям бимолекулярного нуклеофильного замещения широко рассматривается в последнее время только с точки зрения взаимного влияния электронных эффектов (см., напр., 6-8). Что же касается одновременного учета взаимного воздействия электронных и пространственных эффектов структуры реагентов, то до настоящего времени таких исследований не проводилось.

Для решения интересующего нас вопроса была исследована кинетика взаимодействия различных производных фенацилбромида с алифатическими аминами в бензоле при 25°, протекающего в соответствии со схемами:



Уравнение (1) справедливо для реакций первичных и вторичных, а уравнение (2) — для третичных аминов<sup>3-5</sup>.

Полученные результаты (табл. I) свидетельствуют о том, что структура изученных соединений заметно влияет на их реакционную способность. При этом, как и в случае процессов с участием ароматических аминов<sup>2,3</sup>, введение электроноакцепторных заместителей в мета- и пара-положения молекулы фенацилбромида вызывает увеличение, а электронодонорных — уменьшение скорости реакции с участием всех аминов. На фоне общего изменения скорости реакций, обусловленного варьированием структуры обоих реагентов, которое достигает примерно шести порядков (ср. реакции пиперидина с 4-нитрофенацилбромидом, где  $k = 1.4 \cdot 10^{-1}$  л/моль·сек и аммиака с 2,4,6-триметилфенацилбромидом, где  $k = 2.04 \cdot 10^{-7}$  л/моль·сек), эффект электронного воздействия указанных заместителей выглядит не очень существенно (переход от 4-нитро- к 4-метил-производному сопровождается уменьшением константы скорости всего лишь в 2-3 раза).

Таблица I

Константы скорости<sup>а)</sup>  $k \cdot 10^4$  (л/моль·сек) реакций аминов с замещенными  
в ядре фенацилбромидами в бензоле при 25°

№ п/п	Аг в $\text{ArCOCH}_2\text{Br}$	Аммиак	Метиламин	Этиламин	Диметиламин
1	4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4-$	$0.378 \pm 0.016$	$105.9 \pm 3.6$	$57.6 \pm 1.0$	$934 \pm 21$
2	3- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4-$	$0.347 \pm 0.001$	$83.6 \pm 0.1$	$44.0 \pm 0.3$	$841 \pm 3$
3	4- $\text{ClC}_6\text{H}_4-$	$0.212 \pm 0.010$	$56.2 \pm 1.2$	$29.2 \pm 0.5$	$595 \pm 8$
4	$\text{C}_6\text{H}_5-$	$0.190 \pm 0.007$	$37.3 \pm 1.0^{\text{б)}$	$21.3 \pm 0.1^{\text{б)}$	$502 \pm 4^{\text{б)}$
5	4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4-$	$0.193 \pm 0.007$	$46.1 \pm 1.2$	$22.6 \pm 0.4$	$470 \pm 19$
6	2,4-( $\text{CH}_3$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_3-$	$0.152 \pm 0.004$	$30.7 \pm 0.8$	$17.3 \pm 0.2$	$280 \pm 10$
7	2,4,6-( $\text{CH}_3$ ) $_3\text{C}_6\text{H}_2-$	$0.00204 \pm 0.00009$	$0.148 \pm 0.005$	$0.0819 \pm 0.0039$	$0.506 \pm 0.015$
№ п/п	Аг в $\text{ArCOCH}_2\text{Br}$	Диэтиламин	Пиперидин	Триметиламин	Триэтиламин
1	4- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4-$	$48.6 \pm 0.6$	$1400 \pm 20$	$594 \pm 5$	$4.84 \pm 0.05$
2	3- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4-$	$47.6 \pm 0.4$	$1300 \pm 10$	$552 \pm 6$	$4.21 \pm 0.10$
3	4- $\text{ClC}_6\text{H}_4-$	$31.1 \pm 0.4$	$854 \pm 5$	$405 \pm 2$	$2.27 \pm 0.03$
4	$\text{C}_6\text{H}_5-$	$25.3 \pm 0.2^{\text{б)}$	$724 \pm 6^{\text{б)}$	$315 \pm 6^{\text{б)}$	$1.74 \pm 0.01^{\text{б)}$
5	4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4-$	$24.4 \pm 0.2$	$707 \pm 15$	$283 \pm 2$	$1.63 \pm 0.04$
6	2,4-( $\text{CH}_3$ ) $_2\text{C}_6\text{H}_3-$	$10.7 \pm 0.2$	$337 \pm 4$	$126 \pm 1$	$0.589 \pm 0.005$
7	2,4,6-( $\text{CH}_3$ ) $_3\text{C}_6\text{H}_2-$	$0.0108 \pm 0.0002$	$2.72 \pm 0.05$	-	$0.00283 \pm 0.00017$

<sup>а)</sup> Средние значения из 10-30 опытов при различных исходных концентрациях реагентов.  
<sup>б)</sup> Константы получены ранее [1-2].

Влияние же орто-заместителей сказывается значительно больше, чем заместителей, находящихся в мета- и пара-положениях. Так, из сравнения скорости реакций с участием незамещенного фенацилбромиды и его 4-метил-производного (эффект пара-метильной группы), а также 4-метилфенацилбромиды и 2,4-диметилфенацилбромиды (эффект орто-метильной группы) следует, что если в первом случае скорость реакции практически не изменяется, то во втором — она уже заметно падает, и степень этого падения зависит в определенной мере от структуры реагирующего амина. Введение же второй орто-метильной группы приводит к резкому уменьшению константы скорости реакций с участием всех аминов. В этом случае также имеет место симбатность между эффектом замедления и структурой реагирующего амина (для аммиака и метиламина наблюдается уменьшение скорости всего в 75 раз, а для диэтиламина уже в 1000 раз).

Естественно, что такое влияние орто-заместителя, зависящее от пространственной структуры нуклеофила, нельзя объяснить только их электронным воздействием. Наблюдаемое явление обусловлено стерическими препятствиями реакции, создаваемыми орто-заместителями. Эти препятствия должны существенно сказываться в том случае, когда нуклеофильной атаке подвергается не только  $\alpha$ -углеродный атом, но и углерод карбонильной группы<sup>1,3,9</sup>. Поэтому полученные нами результаты могут служить еще одним доказательством того, что реакции  $\alpha$ -галогенкетонов с алифатическими аминами протекают таким образом<sup>10</sup>, что нуклеофил взаимодействует с карбонильной группой (образование комплекса Дьюара-Уинстайна<sup>9,11</sup>).

Для количественной оценки влияния стерического эффекта орто-метильных групп необходимо из общего эффекта, обусловленного этими группами, вычесть их электронное влияние. Последнее можно осуществить при помощи корреляционного уравнения, описывающего влияние мета- и пара-заместителей в молекуле фенацилбромиды на скорость реакции.

Как следует из табл.2, где представлены параметры соответствующих уравнений, исследуемые реакции, как и аналогичные процессы с участием анилина<sup>2,3,12,14</sup>, характеризуются малыми значениями  $\rho^\circ$ . Это может быть объяснено тем, что в

Таблица 2

Значения параметров уравнения Гаммета-Тафта для реакций мета- и пара-замещенных в ядре фенацилбромидов с аминами

№ п/п	Амин	$-\lg k_0$	$\rho^\circ$	$s$	$\tau$	$\Delta \lg k_1$	$\Delta \lg k_2$
1	Аммиак	$4.71 \pm 0.03$	$0.33 \pm 0.05$	0.043	0.925	0.00	-1.82
2	Метиламин	$2.35 \pm 0.04$	$0.41 \pm 0.08$	0.067	0.954	-0.02	-2.27
3	Этиламин	$2.63 \pm 0.03$	$0.43 \pm 0.06$	0.047	0.968	0.00	-2.25
4	Диметиламин	$1.29 \pm 0.01$	$0.31 \pm 0.02$	0.013	0.996	-0.16	-2.86
5	Диэтиламин	$2.58 \pm 0.01$	$0.34 \pm 0.03$	0.022	0.979	-0.28	-3.22
6	Пиперидин	$1.13 \pm 0.02$	$0.33 \pm 0.03$	0.025	0.988	-0.23	-2.27
7	Триметиламин	$1.50 \pm 0.01$	$0.34 \pm 0.01$	0.009	0.997	-0.29	-
8	Триэтиламин	$3.74 \pm 0.02$	$0.51 \pm 0.04$	0.031	0.999	-0.33	-2.56

переходном состоянии, ведущем к образованию продуктов реакции ( $\alpha$ -аминокетонам), нуклеофил связан с  $\alpha$ -углеродным атомом, отделенным от фенильного кольца карбонильной группой<sup>3,10,12</sup>.

Необходимо также отметить, что коэффициенты корреляционных прямых в некоторых случаях оказались достаточно низкими (см. № I-3,5 в табл.2), что вызвано отклонением в область повышенной реакционной способности точки для 4-метилпроизводного от общей прямой на графике в координатах " $\rho^{\circ}$ - $\sigma^{\circ}$ ". Аналогичное явление — отклонение точек для электронодонорных заместителей в сторону больших скоростей — наблюдается и при тщательном анализе полученных ранее<sup>\*)</sup> данных<sup>2,3</sup>. В связи с этим в работе<sup>2</sup> для пара-метоксильной группы предлагается величина  $\sigma^{\circ}$ , равная -0.025, вместо обычных  $\sigma^{\circ} = -0.17$  или  $\sigma = -0.27$ <sup>13</sup>. В настоящее время трудно объяснить причину указанных отклонений, поскольку обычно в реакциях, которые характеризуются положительными значениями  $\rho^{\circ}$  (как и в рассматриваемом случае), заместители, способные к электронодонорному сопряжению, вызывают замедление процесса.

Наблюдаемое поведение электронодонорных заместителей в молекуле фенацилбромиде, ухудшающее корреляцию, привело к значительным ошибкам в определении  $\rho^{\circ}$  (до 20%). Поэтому оказалось, что чувствительность реакции к электронному влиянию структуры электрофила не зависит от характера нуклеофила (возможное систематическое изменение  $\rho^{\circ}$ , если оно и есть, замаскировано большими ошибками).

Пользуясь найденными уравнениями (табл.2), можно выде-

---

<sup>\*)</sup> I2, I4 Высокие коэффициенты корреляции (0.999) были получены при соответствующей обработке результатов для реакций пара-замещенных  $\alpha$ -бромдезоксibenзоина  $C_6H_4COCHBrC_6H_5$  с анилином и его производными (корреляция по электрофильному реагенту). Однако, здесь прямая проведена только через точки для заместителей, способных вступать в электронодонорное сопряжение, и отклоняется вверх от точки для незамененного соединения.



лить порознь электронное и стерическое влияние орто-заместителей в молекуле фенацилбромида. Чисто стерическое влияние может быть оценено как отклонение соответствующей точки от корреляционной прямой. Эти величины для реакций 2,4-диметил- ( $\Delta \lg k_1$ ) и 2,4,6-триметил- ( $\Delta \lg k_2$ ) производных фенацилбромида также представлены в табл.2. Полученные данные показывают, что стерическое влияние одной орто-метильной группы практически не проявляется в реакциях с участием малообъемистых аминов (см. №№ 1-3) и симбатно возрастает с увеличением степени экранирования атома азота в амине (№№ 4-8). В случае двух орто-метильных групп при значительно большем их общем стерическом влиянии также наблюдается симбатность между величинами  $\Delta \lg k$  и пространственной структурой реагирующего амина.

При рассмотрении влияния природы алкиламинов на скорость исследуемых процессов (табл.1) следует отметить, что практически во всех случаях реакционная способность изменяется в следующем порядке: пиперидин > диметиламин > триметиламин > метиламин > этиламин  $\approx$  диэтиламин > триэтиламин > аммиак. Полученный ряд реактивности аналогичен наблюдавшемуся ранее в случаях взаимодействия аминов с незамещенным фенацилбромидом в бензоле<sup>4</sup> и других растворителях<sup>10,15</sup> и обусловлен индукционным и стерическим эффектами структуры рассматриваемых нуклеофилов. Проявление этих эффектов может быть количественно описано при помощи уравнения<sup>4,16</sup>:

$$\lg k = \lg k_0 + \rho^* \sum \sigma^* + \delta E_N \quad (3)$$

Здесь  $\sum \sigma^*$  характеризует индукционное влияние всех заместителей у атома азота,  $E_N$  - стерическая постоянная амина,  $\rho^*$  и  $\delta$  - соответственно константы чувствительности реакционной серии к указанным структурным факторам молекулы амина.

Результаты обработки данных табл.1 при помощи уравнения (3) представлены в табл.3, откуда видно, что величины  $\rho^*$  и  $\delta$  практически не зависят от электронного и пространственного эффектов заместителя в молекуле электрофильного реа-

Таблица 3

Значения параметров уравнения (3) для реакций аминов  
с замещенными в ядре фенацилбромидами

№ п/п	Ar в ArCOCH <sub>2</sub> Br	$\lg k_0$	$-\rho^*$	$\delta$	$s$	$R$
1	4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	1.59 ± 0.40	3.85 ± 0.39	1.58 ± 0.17	0.32	0.975
2	3-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	1.55 ± 0.39	3.87 ± 0.38	1.58 ± 0.17	0.31	0.977
3	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	1.47 ± 0.39	3.95 ± 0.39	1.63 ± 0.17	0.31	0.977
4	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -	1.36 ± 0.37	3.95 ± 0.36	1.63 ± 0.16	0.29	0.980
5	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	1.33 ± 0.39	3.90 ± 0.39	1.63 ± 0.17	0.31	0.977
6	2,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -	1.02 ± 0.39	3.74 ± 0.38	1.66 ± 0.17	0.31	0.977
7	2,4,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> -	-1.43 ± 0.41	3.55 ± 0.40	1.65 ± 0.17	0.28	0.980

гента. Получается, что здесь, как и при обработке полученных данных по уравнению Гаммета-Тафта (табл.2), между чувствительностью к структурным влияниям ( $\rho^*$  и  $\delta$ ) и реакционной способностью ( $\lg k_o$ ) серии никакой зависимости не наблюдается. Отсюда следует, что если бы мы попытались обработать все полученные данные (табл.1) по единому корреляционному уравнению, то перекрестный член, учитывающий изменение чувствительности реакционной серии к электронной структуре одного реагента при перемене структуры другого, должен быть равным нулю. Отсутствие взаимного (перекрестного) влияния строения реагентов на скорость рассматриваемых процессов (или независимость тонкой структуры переходного состояния от природы реагентов) подтверждается также и тем обстоятельством, что величины дипольных моментов переходных состояний для реакций фенацилбромидов с различными аминами оказались практически равными между собой<sup>10</sup>.

### Э к с п е р и м е н т а л ь н а я   ч а с т ь

Все необходимые реагенты и растворитель приготавливали известными<sup>3,15</sup> способами.

Аналитический контроль рабочих растворов реагентов и степени прохождения процесса, а также математическую обработку полученных результатов производили описанными ранее<sup>15</sup> методами.

### Л и т е р а т у р а

1. J.Baker, Trans. Faraday Soc., 37, 632 (1941); J.Baker, J.Chem.Soc., 1933, 1128; 1938, 445.
2. R.Rath, G.Behera, M.Rout, Indian J.Chem., 6, 202 (1968).
3. Л.М.Литвиненко, Л.А.Перельман, Реакц.способн.орг.соед., 8, 331 (1971).
4. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, И.П.Гельбина, ДАН СССР, 203, 343 (1972).
5. Л.М.Литвиненко, Л.А.Перельман, А.Ф.Попов, Л.И.Ворошилова, ЖОрХ, 6, 2090 (1970).

6. E.Thornton, J.Am.Chem.Soc., 89, 2915 (1967).
7. J.Harris, J.Kurz, J.Am.Chem.Soc., 92, 349 (1970).
8. S.Khan, A.Kirby, J.Chem.Soc., 1970, (B), 1172.
9. Э.Илил, в сб. "Пространственные эффекты в органической химии", ИИЛ, М., гл.II (1960).
10. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, Ж.П.Гельбина, ДАН СССР, 189, 546 (1969).
11. M.Dewar. The electronic Theory of Organic Chemistry, Oxford University Press, L., 73 (1949); S.Winstein, E.Grunwald, H.Jones, J.Am.Chem.Soc., 72, 2700 (1951).
12. В.С.Караван, Т.Е.Жеско, Т.И.Темникова, ЖОрХ, 4, 1000 (1968).
13. Справочник химика, "Химия", М.-Л., т.III, 935 (1964).
14. В.С.Караван, Т.Е.Жеско, Т.И.Темникова, Реакц.способн. орг.соед., 5, 60 (1968).
15. Л.М.Литвиненко, А.Ф.Попов, Ж.П.Гельбина, ЖОХ, 40, 356 (1970); Реакц.способн.орг.соед., 6, 1111 (1969); А.Ф. Попов, Ж.П.Гельбина, Л.М.Литвиненко, ЖОрХ, 7, 2327(1971).
16. С.В.Богатков, А.Ф.Попов, Л.М.Литвиненко, Реакц.способн. орг.соед., 6, 1011 (1969).

The Influence of the Reagent Structure  
upon the Rate of Interaction between  
Aliphatic Amines and  $\alpha$ -Bromoketones

L.M. Litvinenko, A.F. Popov,  
Z.P. Ghelbina, E.V. Kirillov

Donetsk Branch of Physico-Organic Chemistry,  
L.V. Pissarzhevsky Institute of Physical  
Chemistry, A.S. of the Ukr.S.S.B., Donetsk;  
Donetsk State University, Donetsk

Received February 2, 1973

S u m m a r y

The kinetics of the reactions between aliphatic amines of various structure and the derivatives of phenacyl bromide (see Eqs.(1) and (2) in the Russian text) at 25°C have been investigated in order to clarify the mutual influence of electronic and steric effects of the reagents on their reactivity. The data obtained (Table 1) show that the influence of para- and meta-substituents in the phenacyl bromide molecule upon the rate of investigated reactions can be described by the Hammett-Taft equation (the  $\lg k_0$  and  $\rho^0$  values are given in Table 2). The ortho-substituent, due to the spatial screening of the reaction site, causes a decrease in the reaction rate, which is small in case of one methyl group ( $\Delta \lg k_1$ ) and considerable in case of two methyl groups ( $\Delta \lg k_2$ ). The decrease in the reaction rate depends on the degree of screening of the nitrogen atom in amine.

Electronic and steric effects of amine upon the reaction rate can be described by Eq.(3). Comparison of the (Table 2),  $\rho^*$ , and  $\delta$  (Table 3) values show that the changes in the structure of one of the reagents practically do not



affect the reaction susceptibility to the structural changes in the other reagent.

СОВМЕСТНОЕ ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ  
АРОИЛБРОМИДАМИ ПЕРВИЧНЫХ АРИЛАМИНОВ. ПЕРЕКРЕСТНАЯ КОРРЕЛЯЦИЯ.

И.В.Шпанько, Г.Д.Тицкий, Л.М.Литвиненко, М.А.Еремеев.

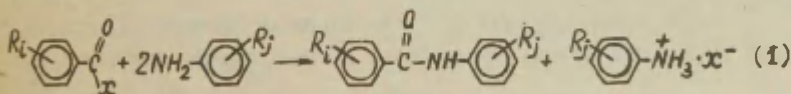
Донецкий государственный университет.

Донецкое отделение физико-органической химии института  
физической химии имени Л.В.Писаржевского АН УССР.

Поступило 12 февраля 1973 г.

Изучена кинетика ацилирования ароилбромидами первичных ариламинов при широком варьировании заместителей в молекулах обоих реагентов (бензол, 25°). Обнаружена симбатная зависимость между реакционной способностью системы ароилбромиды - анилина и ее чувствительностью к структурным влияниям. Константы скорости 2-го порядка для 23 изученных реакций объединены в уравнение перекрестной корреляции. Экспериментально достигнута изопараметрическая точка по структуре ариламина. Результаты перекрестной корреляции использованы для интерпретации механизма ацилирования ароилгалоидами первичных ариламинов.

Ранее мы обнаружили [1] с помощью метода перекрестной корреляции, что в реакциях ацилирования (1) замещенными ароилхлоридами первичных ариламинов ощутимо проявляется взаимодействие между электронными эффектами заместителей  $R_i$  и  $R_j$ , входящих в состав бензольных ядер субстрата и нуклеофила.



(в данном случае  $X = Cl$ ).

Однако, ввиду сравнительно низкой реакционной способности ароилхлоридов по отношению к слабоосновным ариламинам, например, 3,5-динитроанилину, нам не удалось изучить данную реакцию достаточно полно. По этой же причине не была экспериментально достигнута изопараметрическая точка по структуре ариламина ( $\delta^0 = 1,60 \pm 0,11$ ).

С целью изучения кинетики ацилирования более широкого круга ариламинов, в том числе и слабоосновных ( $R_1 = H, 3-COONH_2, 3-F, 3-Cl, 3-NO_2, 3-COONH_2-5-NO_2, 3,5-(NO_2)_2$ ), в настоящей работе в качестве ацилирующего агента избран высокореактивный бензоилбромид ( $X = Br$ ) и его замещенные в ядре производные ( $R_1 = 3,5-(CH_3)_2, H, 3-Cl, 3-NO_2$ ). Кроме того, в результате замены атома хлора в субстрате на бром у нас появилась надежда получить предварительную информацию о том, оказывает ли природа уходящей группы  $X$  в реакционной системе (1) какое-либо возмущающее влияние на взаимодействие между структурными эффектами в реагирующих молекулах.

Все кинетические измерения проводились в бензоле при  $25^\circ$ .

### Экспериментальная часть.

Бензол, анилин, 3-фтор-, 3-хлор- [1] и 3-нитро-производные анилина очищались, как описано ранее.

3-нитро-5-карбометоксианилин получали частичным восстановлением 3,5-динитробензойной кислоты гидразин-гидратом [3] с последующей этерификацией карбоксильной группы метанолом, насыщенным хлористым водородом как описано в [4]. Данный и последующие ариламины очищали хроматографически на окиси алюминия (растворитель - бензол) в колонке непрерывного действия (типа Сокслет).

3,5-динитроанилин получали [5] разложением азида 3,5-динитробензойной кислоты.

3-карбометоксианилин синтезировали по методу [4] и после перегонки в вакууме очищали хроматографически как

описано выше, с той лишь разницей, что в качестве элюэнта был использован циклогексан.

Бензоилбромид и его замещенные производные синтезировали из соответствующих бензойных кислот и трехбромистого фосфора [6] и очищали многократной (4 - 5 раз) дистилляцией в вакууме.

Физико-химические константы всех используемых веществ соответствовали литературным данным.

Методика измерения скорости реакций заимствована из [1]. С учетом стехиометрии уравнения (1) концентрация ароилбромида была вдвое меньше концентрации ариламина и, в зависимости от скорости реакций, изменялась от 0,001 до 0,005 моль/л. Константы скорости  $k_{ij}$  2-го порядка вычисляли по известной интегральной формуле [7].

Оценку точности вычисленных кинетических и корреляционных параметров характеризовали величиной среднеквадратичного отклонения (3), которое определяли статистическим методом по числу (N) экспериментальных точек. Коэффициенты корреляций (7) рассчитывали известным способом.

## Результаты и их обсуждение.

Значения констант  $k_{ij}$  приведены в табл.1, из данных которой видно, что скорость изученных реакций существенно зависит от структуры заместителей  $R_1$  и  $R_2$  в молекулах обоих реагентов. Как и следовало ожидать, в случае нуклеофильной атаки ариламина на электрофильный реакционный центр (атом углерода карбонильной группы) субстрата электроноакцепторные заместители уменьшают реакционную способность анилина и увеличивают таковую ароилбромида. Исключение составляет лишь одна реакционная серия, включающая реакции 3,5-динитроанилина с замещенными ароилбромидами, которая оказалась совершенно нечувствительной к структурным изменениям в ацилирующем агенте. Это неожиданное на первый взгляд явление на самом деле, как будет показано ниже, вполне закономерно.

Экспериментальные данные табл.1 удовлетворительно опи-

сываются семейством корреляционных линейных уравнений для каждой частной реакционной серии:

$$\lg k_{ij} = \lg k_{oj} + \rho_j^0 \sigma_i^0 \quad (2)$$

$$\lg k_{ij} = \lg k_{io} + \rho_i^0 \sigma_j^0, \quad (3)$$

где  $k_{oj}$  и  $k_{io}$  - константы скорости реакций соответственно стандартного субстрата ( $R_i = H$ ) с  $j$ -тым ариламином и стандартного нуклеофила ( $R_j = H$ ) с  $i$ -тым ароилбромидом;  $\rho_j^0$  и  $\rho_i^0$  - постоянные чувствительности отдельных реакционных серий к влиянию заместителей  $R_i$ , характеризуемых параметрами  $\sigma_i^0$ , и  $R_j$ , характеризуемых параметрами  $\sigma_j^0$ , соответственно в случае  $j$ -того ариламина и  $i$ -того ароилбромида.

Справедливость уравнений (2) и (3) наглядно иллюстрируют примеры на рис.1 и 2. Из этих примеров следует, что чувствительность частных реакционных серий к влиянию заместителей  $R_i$  в субстрате существенно зависит от структуры заместителя  $R_j$  в нуклеофиле (ср. наклоны прямых на рис.1). Подобное явление наблюдается и в случае реакций субстратов, содержащих различные заместители  $R_i$ , с замещенными ариламинами (см. перекрещивающиеся прямые на рис.2).

Об этом же количественно свидетельствуют приведенные в табл.2 и 3 значения параметров чувствительности  $\rho_j^0$  и  $\rho_i^0$ , рассчитанные по экспериментальным данным табл.1 из уравнений (2) и (3). Обращает на себя внимание то обстоятельство, что с уменьшением нуклеофильной реакционной способности ариламина (введение в его молекулу электроноакцепторных заместителей  $R_j$ ) чувствительность отдельных реакционных серий к влиянию структуры заместителей  $R_i$  в ароилбромиде значительно уменьшается по величине, а в случае 3,5-динитроанилина становится равной нулю (ср. величины  $\lg k_{oj}$  и  $\rho_j^0$  в табл.2). Аналогичным образом с уменьшением реакционной способности субстрата (ослабление электроноакцепторных свойств заместителей  $R_i$ ) наблюдается заметное уменьшение чувствительности реакций к влиянию заместителей  $R_j$  в нуклеофиле (ср. величины  $\lg k_{io}$  и  $\rho_i^0$  в табл.3).



Т а б л и ц а I .

Значения  $k_{ij} \cdot 10^3$  (л/моль·сек) для реакций ацилирования бензоилбромидами замещенных первичных ароматических аминов в бензоле при 25°.

$R_j \backslash R_i$	3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	N	H	N	3-Cl	N	3-NO <sub>2</sub>	N
H	2720 ± 50	7	5120 /8/		-		-	
3-COOCH <sub>3</sub>	584 ± 11	5	814 ± 7	6	1580 ± 30	5	3250 ± 50	6
3-F	251 ± 3	8	-		-		-	
3-Cl	237 ± 3	7	309 /8/		681 ± 9	5	1080 ± 20	7
3-NO <sub>2</sub>	33,8 ± 0,4	7	37,9 /8/		59,8 ± 1,0	6	76,0 ± 1,1	8
3-NO <sub>2</sub> -5-COOCH <sub>3</sub>	5,27 ± 0,03	6	4,97 ± 0,03	6	8,57 ± 0,06	5	9,54 ± 0,12	7
3,5-(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,295 ± 0,005	3	0,247 ± 0,004	4	0,295 ± 0,010	5	0,285 ± 0,009	5

Т а б л и ц а 2 .

Корреляционные параметры уравнения (2), а также величины  $\rho_j^0$  ( $X=Br$ ) и  $\rho_j^0$  ( $X=Cl$ ) для реакционных серий ацилирования ароилбромидами (данные настоящей работы) и ароилхлоридами [1] первичных ариламинов, рассчитанные с использованием параметров соответствующих уравнений перекрестной корреляции.\*

$R_j$	$\lg k_{oj}$	$\rho_j^0$ ( $X = Br$ )				$\rho_j^0$ ( $X=Cl$ )
		найдено по (2)	$\tau$	N	рассчитано из (5)	
3-COOCH <sub>3</sub>	-0,105 $\pm$ 0,011	0,868 $\pm$ 0,027	0,999	4	0,90	0,87
3-Cl	-0,505 $\pm$ 0,019	0,800 $\pm$ 0,047	0,996	4	0,81	0,80
3-NO <sub>2</sub>	-1,41 $\pm$ 0,01	0,435 $\pm$ 0,033	0,995	4	0,55	0,58
3-COOCH <sub>3</sub> -5-NO <sub>2</sub>	-2,25 $\pm$ 0,03	0,361 $\pm$ 0,086	0,950	4	0,35	0,42
3,5-(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-3,57 $\pm$ 0,03	0		4	0	0,13

\* Значения  $\rho_j^0$  ( $X=Cl$ ) рассчитаны с использованием параметров уравнения перекрестной корреляции [1]:  $\lg k_{ij} = (-1,13 \pm 0,03) + (1,04 \pm 0,03) \sigma_i^0 + (-3,43 \pm 0,07) \sigma_j^0 + (-0,65 \pm 0,08) \sigma_i^0 \sigma_j^0$ .

корреляционные параметры уравнения (3), а также величины  $\rho_i^0$  ( $X=Br$ ) и  $\rho_i^0$  ( $X=Cl$ ) для реакционных серий ацилирования ароилбромидами (данные настоящей работы) и ароилхлоридами [1] первичных ариламинов, рассчитанные с использованием параметров соответствующих уравнений перекрестной корреляции.\*)

$R_i$	$lg k_{i0}$	$\rho_i^0$ ( $X = Br$ )				$\rho_i^0 (X=Cl)$
		найдено по (3)	$r$	N	рассчитано из (5)	
3,5-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,454 ± 0,034	-2,83 ± 0,04	0,999	7	-2,89	-3,35
Н	0,662 ± 0,050	-3,02 ± 0,05	0,999	6	-3,00	-3,43
3-Cl	1,07 ± 0,03	-3,27 ± 0,03	0,999	5	-3,29	-3,67
3-NO <sub>2</sub>	1,35 ± 0,07	-3,44 ± 0,06	0,999	5	-3,55	-3,88
3,5-(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-	-	-	-	-4,00	-4,34

\*) Значения  $\rho_i^0$  ( $X=Cl$ ) рассчитаны с использованием параметров уравнения перекрестной корреляции, приведенного в сноске к табл. 2.

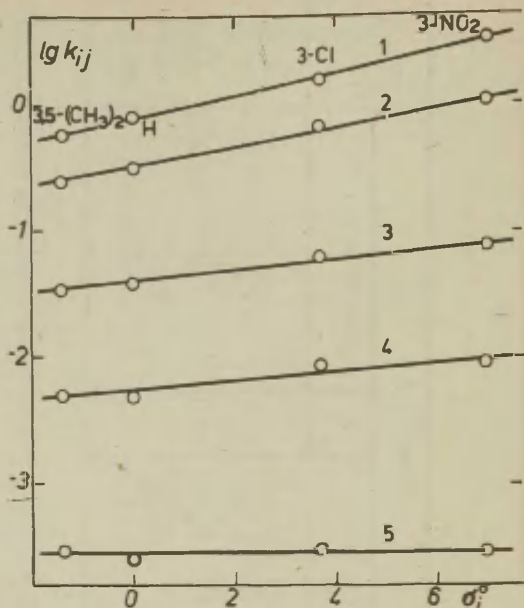


Рис. 1. Зависимость  $\lg k_{ij}$  от  $\sigma_i^0$  для реакций замещенных ароилбромидов с различными арилами  $R_iC_6H_4NH_2$  ( $R_j = 3-COOCH_3$ ; 3-Cl; 3- $NO_2$ ; 3- $NO_2$ -5- $COOCH_3$ ; 3,5- $(NO_2)_2$  соответственно для прямых 1,2,3,4,5).

Таким образом, между реакционной способностью системы (1) и ее чувствительностью к структурным влияниям, как и в случае ранее изученных реакций ароилхлоридов с замещенными анилинами [1], существует симбатная зависимость, наличие которой свидетельствует о проявлении взаимодействия между электронными эффектами заместителей  $R_i$  и  $R_j$  в процессе реакции (1). Количественно это явление можно оценить, объе-

257

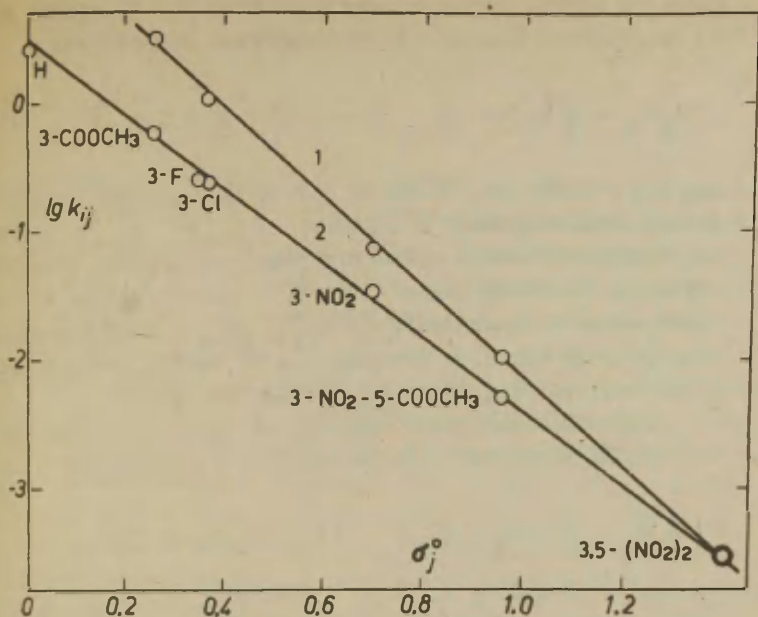


Рис. 2. Зависимость  $\lg k_{ij}$  от  $\sigma_j^0$  для реакций 3-NO<sub>2</sub>-бензоилбромида (1) и 3,5-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-бензоилбромида (2) с замещенными арилами-нами\*.

\* Среднее значение параметра  $\sigma^0 = 0,26$  для COOCH<sub>3</sub>-заместителя, находящегося в мета-положении к реакционному центру ариламина (NH<sub>2</sub>-группа), рассчитано по корреляционному уравнению  $\lg k_{0j} = 0,661 - 3,05 \sigma_j^0$  ( $r = 0,999$ ;  $R_j = \text{H, 3-Cl, 3-NO}_2, 3,5\text{-(NO}_2)_2$ ) на основании величин констант  $k_{0j}$  (см. табл. 1) для реакций бензоилбромида с 3-COOCH<sub>3</sub>-анилином ( $\sigma_j^0 = \text{COOCH}_3 = 0,25$ ) и 3-NO<sub>2</sub>-5-COOCH<sub>3</sub>-анилином ( $\sigma_j^0 = \text{COOCH}_3 = 0,27$ ).



динив на основе принципа полилинейности [9] уравнения (2) и (3) в единое соотношение перекрестной корреляции:

$$\lg k_{ij} = \lg k_{00} + \rho_{j=0}^0 \sigma_i^0 + \rho_{i=0}^0 \sigma_j^0 + q \sigma_i^0 \sigma_j^0, \quad (4)$$

где  $k_{00}$  - константа скорости стандартной реакции незамещенных бензоилбромида и анилина;  $\rho_{j=0}^0$  и  $\rho_{i=0}^0$  - постоянные чувствительности соответствующих стандартных реакционных серий (взаимодействие анилина с ароилбромидами и бензоилбромида с анилинами);  $q = \alpha \rho_{j=0}^0 \rho_{i=0}^0$  - коэффициент при перекрестном члене, в котором  $\alpha$  - параметр, учитывающий интенсивность указанного взаимодействия [10].

При обработке экспериментальных данных по уравнению (4) на ЭВМ "Промінь" были рассчитаны его параметры:

$$\lg k_{ij} = (0,650 \pm 0,03) + (1,10 \pm 0,07) \sigma_i^0 + (-3,00 \pm 0,03) \sigma_j^0 + (-0,786 \pm 0,083) \sigma_i^0 \sigma_j^0 \quad (5)$$

$$(\hat{\rho}_{\text{общ.}} = 0,011; R = 0,999; N = 23)$$

Статистические показатели и высокий коэффициент многопараметровой корреляции ( $R$ ) свидетельствуют о высокой надежности уравнения (5), а существенное отличие от нуля коэффициента  $q$  указывает на большую интенсивность ( $\alpha = 0,238$ ) взаимодействия между структурными факторами участников реакции (1).

Используя параметры уравнения (5), можно рассчитать значения изопараметрических точек по константам заместителей  $R_i$  и  $R_j$  [10], а также величину  $\hat{k}_{ij}$  в этих точках:

$$\hat{\sigma}_i^0 = - \frac{\rho_{i=0}^0}{q} = - (3,82 \pm 0,11);$$

$$\hat{\sigma}_j^0 = - \frac{\rho_{j=0}^0}{q} = 1,40 \pm 0,15 ;$$

$$\hat{k}_{ij} = 0,00028$$

Как видно из значения  $\hat{\sigma}_1^0$ , экспериментальное достижение изопараметрической точки по структуре ароилбромида выходит за пределы реальных возможностей. Изопараметрической же точке по константе заместителя  $R_j$  в арилаmine соответствует 3,5-динитроанилин, суммарное значение постоянных  $\hat{\sigma}_j^0$  заместителей (двух  $\text{NO}_2$  - групп) которого равно 1,40. Как и следует ожидать, исходя из закономерностей изопараметрических зависимостей [10], реакции 3,5-динитроанилина с замещенными ароилбромидами совершенно не чувствительны к структурным изменениям в последних (см. табл.1), о чем свидетельствует нулевой наклон зависимости  $\lg k_{ij}$  от  $\hat{\sigma}_i^0$  на рис.1 для указанной реакционной серии ( $\rho_j^0 = 0$ ). Достижение изопараметрической точки по структуре ариламина наглядно показано также и на рис.2, где корреляционные прямые в координатах  $\lg k_{ij} - \hat{\sigma}_j^0$  для серий реакций 3,5-диметилбензоилбромида и м-нитробензоилбромида с различными замещенными ариламинами сходятся в узловой изопараметрической точке, соответствующей константе  $\hat{\sigma}_j^0 = 1,40$ .

Все эти факты позволяют нам сделать однозначный вывод о том, что в изученной перекрестной реакционной серии экспериментально достигнута изопараметрическая точка по структуре ариламина.

Данные настоящей работы, а также полученные ранее результаты [1] изучения кинетики реакций ацилирования ароилхлоридами первичных ариламинов позволяют высказать предварительные соображения относительно возможности взаимодействия между структурными эффектами уходящей группы  $X$  и заместителей  $R_i$  и  $R_j$  в системе (1) путем сравнения соответствующих величин  $\rho_i^0$  и  $\rho_j^0$  для реакционных серий с участием ароилбромидов ( $\lambda = \text{Br}$ ) и ароилхлоридов ( $\lambda = \text{Cl}$ ).

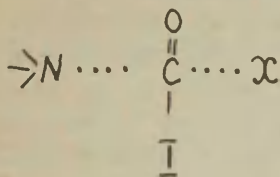
Как видно из табл.2, постоянные чувствительности  $\rho_j^0$

реакций к влиянию заместителей  $R_i$  как в ароилбромиде, так и в ароилхлориде практически совпадают между собой по величине в случае одних и тех же  $j$ -тых ариламинов. Другими словами, эти параметры не зависят в первом приближении от природы атома галогена в субстрате. Отмеченное обстоятельство можно рассматривать как свидетельство отсутствия взаимодействия между структурными эффектами уходящих групп  $X$  и заместителей  $R_i$  ароилгалогенидов, т. е. об аддитивности их влияний на реакционную способность субстрата.

С другой стороны, параметры чувствительности  $\rho_i^0$  (см. табл.3) реакций аминсв переменного строения с ароилбромидами и ароилхлоридами, содержащими одинаковые заместители  $R_i$ , заметно отличаются между собой по величине, причем во всех случаях выполняется систематическое неравенство  $|\rho_i^0| (X = Cl) > |\rho_i^0| (X = Br)$ . Последнее указывает на то, что чувствительность реакций к влиянию структуры ариламина выше в случае менее реакционного ароилхлорида, чем в случае более реакционного ароилбромида (антибатная зависимость между чувствительностью и реакционной способностью). Все это является свидетельством того, что между структурными эффектами заместителей  $R_j$  и уходящих групп  $X$  существует некоторое взаимодействие. Однако такой качественный вывод следует считать пока предварительным, поскольку он не может быть подтвержден количественными расчетами из-за отсутствия статистических степеней свободы по уходящим группам. Это же замечание в равной мере относится и к сделанному выше выводу об аддитивности структурных влияний заместителей  $R_i$  и уходящих групп  $X$  в ароилгалогенидах. Для того, чтобы внести окончательную ясность в обсуждаемый вопрос, необходимо продолжить исследование влияния на реакции ацилирования более широкого круга уходящих групп.

В заключение попытаемся объяснить отмеченное выше поведение корреляционных параметров чувствительности  $\rho_i^0$  и  $\rho_j^0$  с точки зрения бимолекулярного механизма нуклеофильного замещения у карбонильного атома углерода ароилгалогенидов. Для указанного механизма возможны два кинетически малоразличимые

варианта. Один из них заключается в прямом одностадийном замещении нуклеофилом ( $\rightarrow N$ ) уходящей группы субстрата, через образование переходного состояния:



Второй вариант предусматривает стадийное образование из субстрата и нуклеофила тетраэдрических промежуточных продуктов присоединения (ср. [11-13]), последующий распад которых приводит к конечным веществам. Поскольку в реакциях арилгалогенидов с первичными арилами наличие таких продуктов не зафиксировано непосредственно физико-химическими методами, то, не отвергая принципиальной возможности их существования (ввиду способности карбонильной группы субстрата к реакциям присоединения), можно допустить, согласно взглядам Хэммонда [14], что в этом случае свободные энергии указанных промежуточных продуктов и переходных состояний будут близки между собой. Другими словами, не исключена возможность ситуации, когда между структурой промежуточных продуктов и переходного состояния нет существенных различий (ср. [15]). Принимая это во внимание, сначала объясним рассмотренное выше поведение корреляционных параметров, исходя из более простого одностадийного механизма с участием переходного состояния ( $\bar{I}$ ).

Рассматривая постоянные  $\rho_i^0$ , характеризующие чувствительность реакций к варьированию заместителей  $R_j$  в нуклеофиле, как меру степени образования связи в переходном состоянии [16], можно прийти к выводу, что наблюдаемое в табл. 5 возрастание этих постоянных при переходе к более реакционному субстрату (введение в его молекулу электроноакцепторных заместителей) свидетельствует об усилении степени



образования связи  $N \cdots C$  в переходном состоянии ( $\bar{I}$ ). Этот вывод полностью согласуется с теоретически предсказанным влиянием электроноакцепторных заместителей в субстрате на структуру  $3N2$  - переходного состояния [17].

С другой стороны, постоянные чувствительности  $\rho_j^0$  к варьированию заместителей  $R_i$  в субстрате, являющиеся по общепризнанному мнению мерой изменения заряда на его реакционном центре, характеризуют, согласно представлениям [18], соотношение между степенью разрыва и степенью образования связей в переходном состоянии: более положительное значение  $\rho_j^0$  означает, что образование связи преобладает над разрывом. Из наблюдаемого в табл. 2 факта падения  $\rho_j^0$  при введении все более электроноакцепторных заместителей в молекулу анилина можно сделать заключение об усилении при этом процесса разрыва связи  $C \cdots X$  по сравнению с процессом образования связи  $N \cdots C$ , что также находится в согласии с теоретическими выводами (правилами) работы [17].

Наконец, в изопараметрической точке по структуре ариламина, где  $\rho_j^0 = 0$ , следует ожидать согласованного синхронного механизма образования и разрыва связей в переходном состоянии: в какой степени образуется  $N \cdots C$  связь в ( $\bar{I}$ ), в такой же степени происходит разрыв связи  $C \cdots X$ .

Далее, если придерживаться хода предыдущих рассуждений, можно прийти к заключению, что в случае еще менее основного, чем 3,5-динитроанилин, ариламина (переход через изопараметрическую точку) разрыв  $C \cdots X$  связи будет преобладать над образованием связи  $N \cdots C$ , вследствие чего должна произойти инверсия знака параметра чувствительности  $\rho_j^0$  (изменение порядка реакционной способности ароилгалогенидов по отношению к структуре заместителей  $R_i$ ). Поскольку экспериментальный переход через данную изопараметрическую точку в настоящей работе не был осуществлен, какие-либо категорические выводы на этот счет делать пока преждевременно.

В изопараметрической точке по структуре субстрата реакционная способность его настолько ослаблена под воздействием мощного электронодонорного заместителя  $R_i$  ( $\sigma_i^0 = -3,82 (X=Br)$ )



и  $\sigma_1^0 = -5,28$  ( $X=Cl$ )), что образование связи  $N \cdots C$  в ( $\bar{I}$ ) должно осуществляться лишь в малой степени. По-видимому главной движущей силой реакции в этом случае следует считать процесс разрыва связи  $C \cdots X$ , что вероятнее всего и является причиной нечувствительности реакций к изменению структуры ариламина ( $\rho_A^0 = 0$ ).

Следует отметить, что обсужденное выше поведение параметров чувствительности  $\rho_i^0$  и  $\rho_j^0$  согласуется с постулатом Хэммонда [14], предсказывающим постепенное смещение переходного состояния вдоль координаты реакции в сторону конечных продуктов по мере падения реакционной способности системы (1). При этом переходное состояние становится все более подобным по структуре продуктам реакции ("позднее" переходное состояние) в том смысле, что степень разрыва старой связи  $C \cdots X$  в нем усиливается по сравнению со степенью образования новой связи  $N \cdots C$ .

Если интерпретировать полученные в настоящей и предыдущей [1] работах данные перекрестного корреляционного анализа с точки зрения механизма, который предполагает участие тетраэдрического промежуточного продукта присоединения ариламина к ароилгалогениду [11-13], то можно прийти к заключению, что по мере уменьшения реакционной способности ариламина возрастает роль стадии отрыва уходящей группы  $X$  в лимитировании скорости изученных реакций ацилирования. Об этом, в частности, свидетельствует увеличение чувствительности реакционной системы (1) к влиянию природы уходящей группы  $X$  при переходе от высокореактивных к малореактивным аминам, что видно, например, из систематического роста отношения  $(k_{Oj})_{Br}/(k_{Oj})_{Cl} = 70, 90, 125, 130$  и  $325$  соответственно в ряду ацилинов:  $R_j = H, 3-Cl, 3-NO_2, 3-NO_2-5-COOCH_3, 3,5-(NO_2)_2$ .

## Л и т е р а т у р а .

1. Г.Д.Тицкий, И.В.Шпанько, Л.М.Литвиненко, В.М.Шулико, Реакц. способн. орг. соед., 8 , 39 (1971).
2. Л.М.Литвиненко, Н.М.Олейник, *ЖОХ*, 32 , 2290 (1962).
3. T.Curtius, A.Riedel, J. Prakt. Chem., 76 , 255 (1907).
4. С.З.Цукерман, Л.М.Литвиненко, А.П.Греков, Укр. хим. журн., 21 , 341 (1955).
5. H.Lindemann, W.Wessel, Ber., 58 , 1226 (1925).
6. L.Klaissen, Ber., 14 , 2473 (1881).
7. Л.М.Литвиненко, Д.М.Александрова, Н.И.Пилжк, Укр. хим. журн., 25 , 81 (1959).
8. Г.В.Семенук, Н.М.Олейник, Л.М.Литвиненко, Реакц. способн. орг. соед., 4 , 760 (1967).
9. В.А.Палым, Основы количественной теории органических реакций, Изд-во Химия, Л., стр.245.
10. В.А.Палым, Б.И.Истомин, Реакц. способн. орг. соед., 6 , 427 (1969).
11. Л.М.Литвиненко, Укр. хим. журн., 30 , 317 (1964).
12. Л.М.Литвиненко, Н.М.Олейник, *ЖОХ*, 2 , 1671 (1966).
13. Л.М.Литвиненко, Н.М.Олейник, Л.П.Курченко, Реакц. способн. орг. соед., 6 , 832 (1969).
14. G.S.Hammond, J. Am. Chem. Soc., 77 , 334 (1953).
15. A.R.Fersht, W.P.Jencks, J. Am. Chem. Soc., 92 , 5442 (1970).
16. J.F.Bunnett, Chem. Rev. Phys. Chem., 14 , 271 (1963).
17. J.S.Harris, J.L.Kurtz, J. Am. Chem. Soc., 92 , 349 (1970).
18. C.G.Swain, W.P.Langsford, J. Am. Chem. Soc., 73 , 2813 (1951).

Combined Influence of Substituents in  
Acylation of Primary Amines with Aroyl  
Bromides. Multiple Correlation.

I.V. Shpanko, G.D. Titsky,  
L.M. Litvinenko, M.A. Yeremeyev

Donetsk State University, Donetsk;  
Donetsk Branch of Physico-Organic Chemistry,  
L.V. Pissarzhevsky Institute of Physical  
Chemistry, A.S. of the Ukr. S.S.R., Donetsk

Received February 12, 1973

S u m m a r y

The rates of acylation of primary amines,  $R_j\text{-C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  ( $R_j=\text{H}$ , 3- $\text{COOCH}_3$ , 3-F, 3-Cl, 3- $\text{NO}_2$ , 3- $\text{NO}_2$ -5- $\text{COOCH}_3$ , 3,5-( $\text{NO}_2$ ) $_2$ ), with substituted aroyl bromides,  $R_i\text{-C}_6\text{H}_4\text{COBr}$  ( $R_i=3,5\text{-(CH}_3)_2$ , H, 3-Cl, 3- $\text{NO}_2$ ), at 25°C in the benzene solutions have been studied. Linear correlations for the second-order rate constants,  $k_{ij}$ , have been established (see Eqs.(2) and (3); Figs 1 and 2, in the Russian text). Parameters  $\lg k_{0j}$ ,  $\rho_j^0$ ,  $\lg k_{i0}$ , and  $\rho_i^0$ , represented in Tables 2 and 3, indicate that the reactivity of the system of aroyl bromide and aniline, and the susceptibility of the system to the structural effects of substituents  $R_i$  and  $R_j$  accord with each other. The fact is due to the mutual electronic effects of the substituents  $R_i$  and  $R_j$  involved in the reaction (1). The phenomenon was quantitatively estimated by the multiple correlation (5) whose parameters were calculated from the experimental data presented in Table 1 and used for calculating the isoparametric points by the structure of the substi-

tuents  $R_i$  in benzoyl bromide ( $\hat{\sigma}_i^o = -3.82$ ) and  $R_j$  in aniline ( $\hat{\sigma}_j^o = 1.40$ ).

Though  $\hat{\sigma}_i^o$  remains beyond the reach, 3,5-dinitroaniline corresponds to  $\hat{\sigma}_j^o$  whereas the sum total of the  $\hat{\sigma}_j^o$  values for substituent (two  $\text{NO}_2$  - groups) is equal to 1.40. Fig. 1 and 2 illustrate the experimental realisation of the isoparametric point. A decrease in the magnitude of the parameters  $\rho_j^o$  and  $\rho_j^o$  with decreasing reactivities of the system (1) is interpreted from the viewpoint of the bimolecular nucleophilic substitution at the carbonyl carbon atom of aroyl halogenides. Therefore the direct one-step mechanism involving transition state I, is preferred.

# KINETICS OF THE REACTION OF BENZOPHENONE AND PINACOLONE WITH SUBSTITUTED PHENYL- MAGNESIUMS

S. Truuvälja, A. Tuulmets

Chemistry Department, Tartu State  
University, Tartu, Estonian SSR, USSR

Received February 12, 1973

Kinetics of the reactions of substituted diphenylmagnesiums (the substituents H, pMeO, pMe, mMe, pCl, mCl) with benzophenone and pinacolone in diethyl ether and tetrahydrofuran have been investigated under pseudo-first-order conditions. The obtained second-order rate constants correlate with  $\sigma^0$  substituent constants, except that for the reaction of benzophenone in tetrahydrofuran. For the latter the Yukawa-Tsuno equation has been used. For some cases the activation parameters have been determined. It has been suggested that the reaction proceeds through a cyclic reagent-like transition state.

The mechanism and quantitative sides of electrophilic aromatic substitution at organometallic substrates have been comparatively thoroughly investigated when the metal was mercury, boron or some of the IV Group<sup>1</sup>. It has become evident that, regardless to the details of the mechanism, the reactivity of the substrate in such reactions is controlled by both the inductive and the resonance effects of the substituent in benzene ring. This can be most distinctly demonstrated by treatment of experimental data according to Yukawa-Tsuno equation<sup>2</sup> in the form

$$\lg k = \lg k_0 + \sigma^0 \rho^0 + \sigma_R^+ \rho_R \quad (1)$$



where  $\sigma_R^+ = \sigma^+ - \sigma^0$  (cf.<sup>5</sup>) \*

It appears that besides of great negative values of  $\rho^0$  the susceptibility of the reaction to resonance effect usually has likewise great values of the same sign, moreover  $|\rho_R| > 1.0$  even when the data satisfactorily correlate with Hammett  $\sigma$  values (e.g. in Ref.6). However, the latter is comprehensible in connection with the known character of the  $\sigma$  parameter<sup>5</sup>.

As to organomagnesium compounds the set of kinetic data of their reactions is very poor. Besides, only the interactions with the electrophiles of low activity have been investigated. The results of our correlation analysis of available literature data made by means of Hammett-Brown equation are listed in Table I.

T a b l e I  
Correlation analysis of rate constants of some  
reactions of substituted phenylmagnesium bromides with  
various electrophilic compounds

No.	Electrophile and Ref.	Solvent and temp. °C	Number of substs	Parameter	lg $k_0$	$\rho$	s% <sup>a</sup>
1.	nBuC≡CH <sup>7</sup>	Et <sub>2</sub> O, 31	5	$\sigma^0$	-3.45	-2.49±0.04	1.3
2.	PhCN <sup>8</sup>	THF, 30	5	$\sigma^0$	-3.51	-2.85±0.40	10.7
3.	MeCOMe <sup>9</sup>	Et <sub>2</sub> O, 20	3	$\sigma^0$	1.62 <sup>b</sup>	-1.66±0.09	3.7
4.	PhCOPh <sup>9</sup>	Et <sub>2</sub> O, 20	3	$\sigma^+$	-0.52 <sup>b</sup>	-1.83±0.09	3.6
5.	PhCOPh <sup>10</sup>	THF, 25	3	$\sigma^+$	-1.85 <sup>b</sup>	-4.44±0.01	0.3

<sup>a</sup> s% is the ratio of standard deviation to the total range of log  $k$  in the reaction series in per cent

<sup>b</sup>  $k_0$  is a pseudo-first-order rate constant

\* such modification of the equation was firstly proposed by Palm<sup>3</sup> and later on also by Yukawa and Tsuno<sup>4</sup>.

In reactions 3-5 only three substituents have been involved, therefore they can not serve to draw any further conclusion. Nevertheless, it is obvious that in some cases (reactions 1-3) in spite of sufficiently strong inductive influence of the substituents, their resonance influence is not noticeable. It must be mentioned here that in typical cases of aromatic electrophilic substitution the Yukawa-Tsuno parameters  $\rho$  and  $r$  vary sympathetically<sup>1,11</sup>. Hence, it seems that Grignard reagents behave in electrophilic substitution somewhat differently in comparison to the compounds of other metals. This may possibly be a general feature of metals of IA and IIA Groups, since in phenyllithiums the resonance effect of substituents, although being very weak, is of opposite sign. For instance, for the reaction of substituted phenyllithiums with benzonitrile in ether (the rate data from literature, Ref. 12)

$$\lg(k/k_0) = -(0.13 \pm 0.11) \sigma^0 + (0.36 \pm 0.09) \sigma_R^+, \\ \text{and } \rho = -15$$

The same is apparently the case for the reaction of phenyllithiums with ethyldimethylsilane<sup>13</sup> ( $\rho_R \approx +0.1$ ). The explanation of these phenomena by a concerted mechanism<sup>12</sup> is obviously not exhaustive.

We have undertaken an investigation on the reactivity of phenylmagnesium compounds<sup>10</sup>. In this paper we report the results of our kinetic investigation of the reactions of substituted diphenylmagnesiums with two sufficiently different ketones, e.g. benzophenone and pinacolone. Diphenylmagnesiums have been used instead of phenylmagnesium halides, because in the case of the latter the features of the reactivity relationships may become overshadowed by the remarkable influence of the substituents on the position of Schlenck equilibrium in Grignard reagents<sup>14</sup>.

All kinetic measurements have been carried out in diethyl ether and tetrahydrofuran.

## Experimental Section

Purified solvents and solutions of organomagnesium compounds were operated only under dry pure argon gas.

Solutions of diphenylmagnesiums. Substituted phenylmagnesium bromides were prepared from corresponding purified bromobenzenes in diethyl ether by conventional method and solutions were filtered through sintered glass. Under vigorous stirring a slight excess (less than 10%) of dioxane was slowly added. After the precipitate had fallen out the clear solution was removed and stored. For to replace diethyl ether by tetrahydrofuran, ether was distilled and dry residue was slightly heated under reduced pressure, then it was dissolved in tetrahydrofuran.

Immediately before kinetic measurements the solutions were analysed to the content of basic magnesium.

Solvents. Diethyl ether was dried over heated calcium chloride and distilled from Grignard reagent. Tetrahydrofuran was treated with potassium hydroxyde, then distilled over sodium metal and Grignard reagent.

Kinetics was followed by the evaluation of the heat during the reaction. According to the velocity of the reaction either a thermographic equipment<sup>15</sup> or a stopped-flow apparatus<sup>16</sup> has been used. All the kinetic measurements were carried out under pseudo-first-order conditions, the excess of organomagnesium compound was 20-30 mole to one mole of ketone.

Results of the experiments are tabulated in Tables II-V. Second-order rate constants  $k_{II}$  were obtained dividing the pseudo-first-order constants  $k_I$  by molar concentration of organomagnesium compound. It has been assumed that the association of diphenylmagnesiums within the applied concentration range is negligible (cf. Ref. 17).

Products of the reaction. In benzophenone reactions the formation of by-products is less probable, but in the case of pinacolone the enolization of ketone may occur. The products in a reaction mixture containing 0.008 mole of diphenylmagnesium and 0.001 mole of pinacolone in 30 ml ether were in-

vestigated by means of glpc analysis. The quantitative estimation showed that less than 15% of pinacolone has been enolized during the reaction. It has been established that the yield ratio of addition and enolization products is determined first of all by steric factors in Grignard reagent<sup>18,19</sup>. Since the substitution in para- or meta-positions cannot change the steric situation at the reaction center, one can assume that in all cases investigated here the reaction leads to the addition in an extent more than 85% of total reaction.

T a b l e 11

Rate constants  $k_I$  ( $\text{sec}^{-1}$ ) and  $k_{II}$  ( $1/\text{mol}.\text{sec}$ ) of the reaction of substituted diphenylmagnesiums with benzophenone in diethyl ether

Substituent	Conc. of $\text{R}_2\text{Mg}$ $\text{mol/l}$	Temp. $^{\circ}\text{C}$	$k_I$	$k_{II}$	Av. $k_{II}$
1	2	3	4	5	6
pMeO	0.112	20	2.23 <sup>a</sup>	19.9	19.9 $\pm$ 0.5
			2.33 <sup>a</sup>	20.8	
			2.21 <sup>a</sup>	19.7	
			2.16 <sup>a</sup>	19.3	
pMe	0.094	20	1.67 <sup>a</sup>	17.8	16.8 $\pm$ 0.7
			1.51 <sup>a</sup>	16.1	
			1.56 <sup>a</sup>	16.6	
m-Me	0.124	20	1.34	10.8	12.5 $\pm$ 1.9
	0.099		1.49	15.1	
			1.14	11.5	
H	0.135	25	1.67	12.3	12.5 $\pm$ 0.4
			1.71	12.7	
			1.77	13.2	
			1.63	12.1	
			1.67	12.3	

1	2	3	4	5	6
	0.052	20	0.434	8.35	
	0.072		0.551 <sup>a</sup>	7.66	
	0.086		0.721	8.38	
	0.097		0.760	7.84	8.06 <sup>±</sup> 0.32
	0.124	9	0.860	6.93	
			0.805	6.50	
			0.939	7.59	
			0.805	6.50	6.87 <sup>±</sup> 0.70
p-Cl	0.194	20	0.176	0.907	
			0.177	0.912	0.910 <sup>±</sup> 0.002
m-Cl	0.121	20	0.0552	0.457	
	0.115		0.0655	0.570	0.513 <sup>±</sup> 0.057

<sup>a</sup> stopped-flow technique

T a b l e    I I I  
Rate constants  $k_I$  (sec<sup>-1</sup>) and  $k_{II}$  (l/mol.sec) of  
the reaction of substituted diphenylmagnesiums with pina-  
colone in diethyl ether

Substituent	Conc. of R <sub>2</sub> Mg mol/l	Temp. °C	$k_I$	$k_{II}$	Av. $k_{II}$
1	2	3	4	5	6
p-MeO	0.112	20	1.31 <sup>a</sup>	11.7	
			1.61 <sup>a</sup>	14.4	13.1 <sup>±</sup> 1.3
p-Me	0.098	20	1.30 <sup>a</sup>	13.2	
			1.22 <sup>a</sup>	12.4	
			1.18 <sup>a</sup>	12.0	12.6 <sup>±</sup> 0.5
m-Me	0.099	20	0.713	7.20	
			0.751	7.59	7.40 <sup>±</sup> 0.20
H	0.153	20	0.497	3.25	
			0.480	3.14	3.19 <sup>±</sup> 0.05



1	2	3	4	5	6
p-Cl	0.194	20	0.0510	0.263	
			0.0505	0.260	
	0.155		0.0428	0.276	0.267 <sup>±</sup> 0.012
m-Cl	0.208	20	0.0288	0.138	
			0.0345	0.166	
	0.121		0.0236	0.195	0.166 <sup>±</sup> 0.023

<sup>a</sup> stopped-flow technique

T a b l e   I V  
Rate constants  $k_I$  (sec<sup>-1</sup>) and  $k_{II}$  (1/mol.sec) of  
the reaction of substituted diphenylmagnesiums with benzo-  
phenone in tetrahydrofuran

Substituent	Conc. of $R_2Mg$ mol/l	Temp. °C	$k_I$	$k_{II}$	Av. $k_{II}$
1	2	3	4	5	6
pMeO	0.179	20	0.115	0.642	
			0.142	0.793	0.718 <sup>±</sup> 0.075
pMe	0.187	20	0.0726	0.388	
			0.0862	0.461	0.425 <sup>±</sup> 0.036
m-Me	0.185	20	0.0399	0.216	
	0.180		0.0345	0.192	0.204 <sup>±</sup> 0.012
H	0.162	30	0.0296	0.183	
			0.0299	0.185	
			0.0396	0.244	0.204 <sup>±</sup> 0.027
	0.155	20	0.0288	0.186	
			0.0268	0.173	
			0.0268	0.173	
	0.200		0.0368	0.184	
			0.0357	0.179	0.179 <sup>±</sup> 0.005

1	2	3	4	5	6
	0.173	9	0.0161 0.0146 0.0138	0.0931 0.0844 0.0798	0.0859 <sup>±</sup> 0.0055
p-Cl	0.211	20	0.0383 0.0392	0.183 0.186	
	0.215		0.0345	0.162	
	0.224		0.0350	0.156	0.172 <sup>±</sup> 0.013
m-Cl	0.208	20	0.0178 0.0184	0.0856 0.0885	0.0870 <sup>±</sup> 0.0015

T a b l e V  
Rate constants  $k_I$  (sec<sup>-1</sup>) and  $k_{II}$  (l/mol.sec) of  
the reaction of substituted diphenylmagnesiums with pina-  
colone in tetrahydrofuran

Substituent	Conc. of R <sub>2</sub> Mg mol/l	Temp. °C	$k_I$	$k_{II}$	Av. $k_{II}$
1	2	3	4	5	6
pMeO	0.184 0.179	20	0.0380 0.0481	0.207 0.269	0.238 <sup>±</sup> 0.030
pMe	0.187	20	0.0350 0.0294	0.187 0.157	0.172 <sup>±</sup> 0.015
mMe	0.185 0.182	20	0.0287 0.0288	0.155 0.158	0.156 <sup>±</sup> 0.002
H	0.166	35	0.0234 0.0249 0.0230	0.141 0.150 0.139	0.143 <sup>±</sup> 0.004
	0.101 0.155 0.200	20	0.0115 0.0173 0.0196	0.114 0.111 0.098	0.108 <sup>±</sup> 0.006

	1	2	3	4	5	6
		0.166	9	0.0104 0.0109	0.0627 0.0657	0.0642 $\pm$ 0.0017
pCI		0.215 0.211	20	0.00882 0.00992 0.0111	0.0410 0.0470 0.0527	0.0469 $\pm$ 0.0048
mCI		0.208  0.210	20	0.00918 0.00882 0.00670	0.0441 0.0424 0.0319	0.0391 $\pm$ 0.0055

### Discussion

The experimental data given in Tables II-V for the reaction studied correlate well enough according to the equation

$$\lg k = \lg k_0 + \sigma^o \rho^o \quad (2)$$

except that for the reaction of benzophenone in tetrahydrofuran. The latter obeys Eq.(1) rather than Eq.(2). The results of the correlation analysis are presented in Table VI (see also Figs. 1 and 2).

Table VI

Results of the correlation analysis of kinetic data

Ketone and solvent	$\lg k_0$	$\rho^o$	$\rho_R$	r	s%
Benzophenone, Et <sub>2</sub> O	0.91	-3.05 $\pm$ 0.12	-	0.997	3.7
Pinacolone, Et <sub>2</sub> O	0.50	-3.74 $\pm$ 0.14	-	0.997	3.8
Benzophenone, THF	-0.75	-0.84 $\pm$ 0.17	-0.74 $\pm$ 0.15	0.984	8.2
Pinacolone, THF	-0.97	-1.41 $\pm$ 0.11	-	0.988	7.1

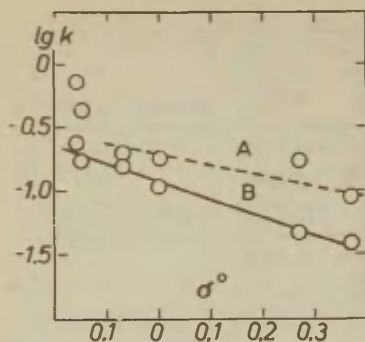


Fig. 1

$\lg k_{II}$  vs  $\sigma^o$  plots  
in tetrahydrofuran.

- A- for the reaction with  
benzophenone  
B- for the reaction with  
pinacolone

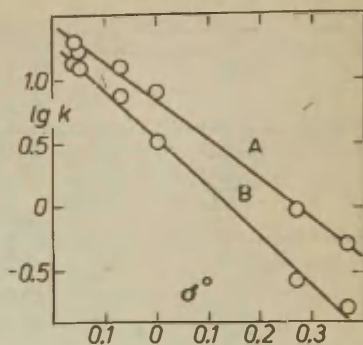


Fig. 2

$\lg k_{II}$  vs  $\sigma^o$  plots  
in diethyl ether.

- A- for the reaction with  
benzophenone  
B- for the reaction with pina-  
colone

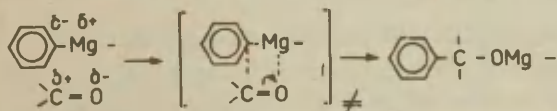
The results in Table VI show that pinacolone is slightly less reactive than benzophenone, but the reaction is somewhat less susceptible to the inductive effect in the case of the latter.

Considerably greater influence on the reaction is exerted by solvent. Rate of the reaction in tetrahydrofuran is considerably lower than in ether. Thus, for instance, the rate of the reaction of diphenylmagnesium with benzophenone decreases by a factor of 45 when ether is replaced by tetrahydrofuran, and in the case of pinacolone by a factor of 25. This is consistent with observed fact that increasing solvating power of the solvent reduces the reactivity of organomagnesium compound towards ketones or nitriles<sup>20-23</sup>. The latter was interpreted as an evidence of the significance of nucleophilic coordination of the reagent with magnesium atom<sup>21</sup>. At the same time the  $\rho^o$  values for reactions in diethyl ether are much greater than in tetrahydrofuran. This is in contradiction

with the selectivity principle<sup>24</sup>, which requires a diminishing of the influence of substituents with enhanced reactivity in diethyl ether.

While a strongly solvating agent reduces the effectiveness of nucleophilic coordination of carbonyl oxygen with magnesium atom and in this way reduces the reactivity, it increases the negative charge on the  $\alpha$ -carbon of organomagnesium compound. The signs and values of the obtained  $\rho^0$  parameter indicate that in course of the activation this charge considerably grows less. This can be possible when the evolution of the new bond anticipates the breaking of carbon-magnesium bond. In order to overcome the controversy mentioned above one has to suggest that the transition states in both the solvents do not differ but a little, especially as to the formation of the new bond. Then the relative change in the charge on  $\alpha$ -carbon during the activation in less basic diethyl ether must be greater than in the case of more strongly solvating tetrahydrofuran. The latter solvent causes a remarkably greater charge on  $\alpha$ -carbon in the initial state. Thus, the charge undergoes a relatively less change during the activation. Consequently, the absolute value of  $\rho^0$ -parameter must be greater in case of diethyl ether, as it was actually observed.

In addition to before-mentioned conclusions, it follows that the transition state of the reaction is cyclic and the reaction may be specified as that of  $S_E2i$  or  $S_ECi$  mechanism<sup>1</sup>:



Besides of the inversed reactivity-selectivity relationship, another striking phenomenon arising from the data (cf. also Table I) is the lack of the resonance effect, within the accuracy of this experiment, or its low contribution to the reactivity. In general terms of electrophilic substitution this may be conceived as indicating that the structure of the



transition state must be close to the  $\pi$ -complex<sup>25,26</sup>. On the other hand, it has been suggested that when the reaction proceeds via the  $S_N1$  mechanism, the intensity of the influence of the resonance effect, e.g. the  $\rho$ -value in Yuka-wa-Tsuno equation, does not indicate whether the transition state is closer to  $\pi$ -complex or to  $\sigma$ -complex, but only shows the degree of rigidity of the cyclic activated complex<sup>1</sup>. However, this viewpoint has been developed mainly on the bases of such examples where the influence of resonance effect is always noticeable and parallels to that of the inductive effect.

Extensive investigations on nucleophilic addition to carbonyl compounds have lead to the suggestion of an "early", i.e. reagent-like, transition state in these reactions<sup>27,28</sup>. This conception seems to be valid also for Grignard addition. We have treated some available data of the reactions between organomagnesium compounds and ketones or nitriles according to Eq.(1) (cf. also Ref. 29). The results are given in Table VII. Quite low  $\rho_R$  values indicate that resonance interaction with the carbonyl group is not much disturbed in transition state. The conclusion of a reagent-like transition state follows also from the Hammond postulate<sup>35</sup>, if to take into consideration that the reactions of organomagnesium compounds, particularly with ketones, are highly exothermic<sup>36</sup>. Consequently, the absence of polar resonance phenomena in the reaction under consideration is explicable by unchangeable valence state of the  $\alpha$ -carbon atom in course of the activation.

The activation parameters have been determined for the reactions of diphenylmagnesium with ketones under investigation and presented in Table VIII together with the same data for some similar reactions. A considerable loss of entropy in the activation, particularly in the reactions investigated in this work, clearly indicates the formation of rather a rigid cyclic activated complex. At the same time the enthalpies of the activation are very low. It is remarkable, that such en-

T a b l e VII

Parameters in Eq.(1) for some reactions of organomagnesium and -lithium compounds with ketones and nitriles

Reaction		Solvent	$\vartheta^\circ$	$\vartheta_R$
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{COMe}$	+ $\text{PhMgBr}^{30}$	$\text{Et}_2\text{O}$	0.36	0.22
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{COC}_6\text{H}_4\text{X}$	+ $\text{MeMgI}^{31}$	$\text{PhOMe}$	0.34	0.08
	+ $\text{MeMgBr}^{32}$	$\text{Et}_2\text{O}$	0.68	0.35
	+ $\text{t-BuMgCl}^{32}$	$\text{Et}_2\text{O}, 20^\circ$	2.60	0.60
	+ $\text{t-BuMgCl}^{32}$	$\text{Et}_2\text{O}, -30^\circ$	2.96	0.27
$\text{XC}_6\text{H}_4\text{CN}$	+ $\text{Et}_2\text{Mg}^{33}$	$\text{THF}$	1.56	0.26
	+ $\text{PhMgBr}^{34}$	$\text{Et}_2\text{O}$	2.09	0.21
	+ $\text{PhLi}^{12}$	$\text{Et}_2\text{O}$	2.2	$\sim 0$

T a b l e VIII

The activation free energy  $\Delta F^\ddagger$ , enthalpy  $\Delta H^\ddagger$ , and entropy  $\Delta S^\ddagger$ , values for some reactions between organomagnesium compounds and ketones

Reaction		Solvent and temp. range $^\circ\text{C}$	$\Delta F^\ddagger$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$
$\text{t-BuCOMe}$	+ $\text{Ph}_2\text{Mg}$	$\text{THF}, 9-35$	18.7	4.5	-48
$\text{PhCOPh}$	+ $\text{Ph}_2\text{Mg}$	$\text{THF}, 9-30$	18.4	6.5	-40
$\text{PhCOPh}$	+ $\text{Ph}_2\text{Mg}$	$\text{Et}_2\text{O}, 9-25$	16.6	5.7	-37
$\text{PhCOPh}$	+ $\text{t-BuMgCl}^{32}$	$\text{Et}_2\text{O}, -30-20$	14.6	6.6	-27
$\text{t-BuCOMe}$	+ $\text{n-Pr}_2\text{Mg}^{23}$	$\text{THF}, 20-40$	19.2	10.5	-29

thalpy values may usually be observed for free-radical reactions.<sup>37</sup> Indeed, free radicals have been detected time and again in the reactions of organomagnesium compounds with ketones<sup>32, 38-42</sup>. It has been noticed<sup>41</sup> also that molecular charge-transfer complexes can give, under certain conditions, free radicals. However, the free-radicals do not seem to appear in the rate-limiting step of the Grignard reaction with ketones<sup>32</sup>. Thus, it cannot be excluded that the activated complex in consequence of a single electron transfer collapses to free radicals, that, without leaving the solvent cage rapidly form the reaction products. It must be emphasized, however, that this cannot be the only possible explanation of the appearance of free radicals in the course of the reaction.

Finally, it is to be mentioned, that all the matter discussed above leads to a conclusion that the reaction between organomagnesium compound and ketone is quite a peculiar special case of electrophilic aromatic substitution at organometallic compounds.

#### Acknowledgement

We wish to acknowledge the assistance of J. Koppel in experiments and to thank Professor V.A. Palm for many helpful discussions.

### References

1. О.А. Реутов, И.П. Белецкая, В.И. Соколов, Механизмы реакций металлоорганических соединений, Химия, М. 1972.
2. Y. Yukawa, Y. Tsuno, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 971 (1959).
3. В.А. Палъм, в сб. Корреляционные уравнения в органической химии, т. II, Тарту, 1963, стр. 136.
4. Y. Yukawa, Y. Tsuno, H. Sawada, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 2274 (1966).
5. В.А. Палъм, Основы количественной теории органических реакций, Химия, Ленинград, 1967.
6. R.E. Dessy, Y.K. Lee, J. Am. Chem. Soc. 82, 689 (1960).
7. R.E. Dessy, R.M. Salinger, J. Org. Chem. 26, 3519 (1961).
8. H. Edelstein, E.J. Becker, J. Org. Chem. 31, 3375 (1965).
9. T. Holm, Acta Chem. Scand., 23, 579 (1969).
10. А. Пилът, Х. Уус, А. Туулметс, Уч. зап. Тартуского гос. университета 289, 132, (1971).
11. O. Exner, Ch. 1 in Advances in Linear Free Energy Relationships. N.P. Chapman and J. Shorter Eds. Plenum Press, London, N.Y. 1972.
12. T. Holm, Acta Chem. Scand., 25, 833 (1971).
13. C. Eaborn, D.R.M. Walton, J. Chem. Soc., 1963, 5626.
14. D.F. Evans, G.V. Fazakerley, J. Chem. Soc. 1971A, 184.
15. Ю. Коппель, Л. Маргна, А. Туулметс, this journal 4, 1041 (1968).
16. М. Луук, А. Туулметс, this journal 8, 485 (1971).
17. F.W. Walker, E.C. Ashby, J. Am. Chem. Soc. 91, 3845 (1969).
18. O. Exner, Coll. Czechoslov. Chem. Commun. 26, 1 (1961).
19. А. Туулметс, this journal 4, 17 (1967).
20. A.A. Scala, E.I. Becker, J. Org. Chem., 30, 3491 (1965).
21. Ю. Асенбуш, А. Туулметс, this journal 4, 174 (1967).
22. С.В. Витт, Е.И. Христова, Изв. АН СССР, сер. хим. 1969, 1780.
23. Ю. Коппель, С. Вайга, А. Туулметс, this journal 7, 898 (1970).

24. H.C. Brown, K.L. Nelson, J. Am. Chem. Soc. 75, 6292 (1953).
25. E. Berliner, in Progress in Physical Organic Chemistry,  
Eds. S.G. Cohen et al., Wiley & Sons, N.Y., London, 1963.
26. G.A. Olah, Acc. Chem. Res. 4, 240 (1971).
27. M. Cherest, H. Felkin, Tetrah. Letters, 1968, 2205.
28. P. Geneste, G. Lamaty, J.P. Roque, Tetrahedron Letters,  
1970, 5007.
29. Д. Байра, М. Лыук, А. Туулметс, this journal 8,  
27 (1971).
30. M. Anteunis, J. Van Schoote, Bull. Soc. Chim. Belg. 72,  
776 (1963).
31. R.N. Lewis, J.R. Wright, J. Am. Chem. Soc. 74, 1257 (1952).
32. T. Holm, I. Crossland, Acta Chem. Scand. 25, 59 (1971).
33. J.D. Citron, E.J. Becker, Can. J. Chem. 41, 1260 (1963).
34. O.G. Swain, J. Am. Chem. Soc. 69, 2306 (1947).
35. G.S. Hammond, J. Am. Chem. Soc. 77, 334 (1955).
36. А. Туулметс, Э. Партс, Л. Плом, ЖОХ, 33, 3124 (1963).
37. Н.Н. Семенов, Некоторые проблемы химической кинетики  
и реакционной способности, Изд. АН СССР, М. 1958.
38. K. Maruyama, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 697,  
1013 (1964).
39. C. Blomberg, H.S. Mosher, J. Organometal. Chem., 13,  
519 (1968).
40. J.F. Fauvarque, E. Rouget, C.r. 267C, 1355 (1968).
41. C. Blomberg, H.H. Grootveld, T.H. Gerner, F. Bickelhaupt,  
J. Organometal. Chem. 24, 549 (1970)
42. М.П. Пономарчук, И.Ф. Касуха, В.Д. Походенко, ЖОХ, 41,  
43 (1971).
43. Г.Б. Сергеев, И.А. Леенсон, Усп. химии, 41, 1566 (1972).



КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ БЕНЗОФЕНОНА И ПИНАКОЛИНА С  
ЗАМЕЩЕННЫМИ МАГНИЙДИФЕНИЛАМИ

С.Труувяля, А.Туулметс

Тартуский государственный университет, лаборатория  
химической кинетики и катализа, г. Тарту, Эст.ССР

Поступило 12 февраля 1973 г.

Р е з ю м е

В случае магнийорганических соединений количественных данных о реакциях ароматического электрофильного замещения мало. Результаты корреляционного анализа при помощи уравнения Гамметта-Брауна известных литературных данных для реакций замещенных фенилмагнийбромидов с разными электрофильными реагентами приведены в таблице I.

В работе изучена кинетика взаимодействия замещенных магнийдифенилов с бензофеноном и пинаколином в диэтиловом эфире и тетрагидрофуране. Результаты эксперимента представлены в таблицах 2 - 5. Приведенные данные удовлетворительно коррелируются по уравнению (2) за исключением констант скорости реакции с бензофеноном в тетрагидрофуране, которые лучше описываются уравнением (1). Результаты корреляционного анализа приведены в таблице 6 (см. также рис. 1 и 2).

Значения параметров  $\rho^*$  находятся в противоречии с принципом селективности, согласно которому в случае более высокой реакционной способности в диэтиловом эфире следовало бы ожидать меньшей чувствительности к влиянию заместителей.

Более сильно сольватирующий растворитель затрудняет нуклеофильную координацию карбонильного кислорода с атомом

магния, вызывая тем самым уменьшение реакционной способности, однако в то же время увеличивает отрицательный заряд на  $\alpha$ -углеродном атоме магниорганического соединения. Знак и величины найденных  $\rho^*$  указывают на то, что в ходе активации этот заряд должен существенно уменьшаться. Последнее возможно только в таком случае, когда образование новой связи опережает разрыв связи C-Mg. Следует предполагать, что активированные состояния в обоих растворителях мало отличаются друг от друга, тогда относительное изменение заряда при активации в диэтиловом эфире (более слабое основание) должно быть больше чем в случае тетрагидрофурана (более сильное основание, в исходном состоянии заряд на  $\alpha$ -углероде соответственно больше). Следовательно,  $\rho^*$  должен иметь в диэтиловом эфире большее абсолютное значение, что действительно наблюдается. Можно также предположить, что активированное состояние реакции имеет циклическое строение и механизм реакции можно классифицировать как  $S_E21$  или  $S_EC1$ .

Отсутствие или слабое влияние полярного сопряжения в реакции (таблица 6) объясняется тем, что при активации валентное состояние связанного с магнием углерода мало изменяется. Это согласуется с предположением о реагентоподобном переходном состоянии, вытекающем также из весьма низких значений  $\rho_R$  для реакций кетонов и нитрилов с магни- и литийорганическими соединениями (результаты обработки литературных данных при помощи ур. (I) приведены в таблице 7).

Для реакций диэтилмагния с изученными кетонами также определены параметры активации, которые совместно с данными для некоторых аналогичных реакций, представлены в таблице 8.

ОБ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ  
ПОЛЯРНОГО ВЛИЯНИЯ ЗАРЯЖЕННЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ  
И ПРИРОДЕ ПЕРВИЧНОГО СОЛЕВОГО ЭФФЕКТА

В.А.Пальм, В.М.Нуммерт, Т.О.Пюсса  
М.М.Карельсон, И.А.Коппель

Тартуский государственный университет, лаборатория  
химической кинетики и катализа, г. Тарту, Эст. ССР

Поступило 15 февраля 1973 г.

Обсуждается правомочность практического применения расчетных величин электростатической составляющей в величинах свободных энергий активации или реакции для межмолекулярных реакций. Особое внимание обращено на такие реакции, в случае которых ионный заряд одного из реагентов расположен на заместителе. Приведена аргументация в пользу точки зрения, что при вычислении электростатических составляющих следует пользоваться именно макроскопическими значениями диэлектрической постоянной среды, как это подразумевается в соответствующих уравнениях, неоднократно предложенных разными авторами.

Признается практическая неприменимость уравнения Бренстеда-Дебая в целях описания так называемого первичного солевого эффекта, а также существенное значение ионной агрегации в водных растворах сильных электролитов. Показано, что, пренебрегая изменением влияния специфической сольватации, предельные значения солевых эффектов, при больших концентрациях электролита, обусловлены, скорее всего, соответствующими изменениями в электростатических сос-

тавляющих свободных энергий активации или реакции.

Сформулированы основные принципы интерпретации и количественной обработки кинетических и термодинамических данных для процессов с участием заряженных реагентов, а также данных по влиянию добавок нейтрального электролита на характеристики разных физико-химических процессов с участием как ионных, так и электронейтральных субстратов.

При объяснении сущности нерезонансного полярного (индукционного) влияния заместителей в литературе обсуждаются две модели. Согласно одной из них это влияние имеет электростатическую природу и сводится к взаимодействиям типа диполь-диполь, диполь-заряд или заряд-заряд ( $I^{-6}$  и др.). Другая модель рассматривает индукционное влияние как результат последовательной поляризации ковалентных связей<sup>7-9</sup> и др. Согласно этой модели, индукционное влияние передается от атома к атому и естественно ожидать существования постоянного для каждого атома (или более сложной структурной единицы) фактора индукционной проводимости (см. напр.<sup>10,11</sup>).

Если допустить, что параллельно осуществляются оба указанных типа полярного взаимодействия, то влияние, передаваемое путем последовательной поляризации связей, принято именовать собственно индукционным эффектом, а электростатическое взаимодействие — эффектом поля.

По настоящее время не удалось свести все случаи нерезонансного полярного влияния ни к электростатическому взаимодействию, ни к эффекту последовательной поляризации связей. Это свидетельствует, что либо еще предстоит найти пути количественного разделения указанных составляющих суммарного полярного влияния, либо даже комбинация упомянутых моделей не приводит к полной количественной интерпретации этого влияния.

Трудности, возникающие при попытках описать суммарное индукционное влияние в рамках только одной из указанных моделей, особенно рельефно выступают при попытке совместной



количественной интерпретации экспериментальных данных как для электронейтральных (дипольных), так и заряженных (ионных) заместителей <sup>11-14</sup>. В то же время именно такое совместное рассмотрение влияния указанных типов заместителей следует считать пробным камнем для испытываемой модели.

Наличие заряженного заместителя в субстрате типа X-G-Y, где Y - реакционный центр, X - заместитель и G - ка-кая-либо двухвалентная структурная единица (может и отсутствовать), сопряжено, чаще всего, с дополнительными осложнениями. Если такой субстрат взаимодействует с ионным реагентом, то соответствующая константа скорости или равновесия зависит от концентрации нейтрального электролита - имеет место так называемый первичный солевой эффект. Принято считать, что в таких случаях следует предварительно произвести экстраполяцию константы скорости (k) или равновесия (K) к нулевой ионной силе, согласно уравнению Бренстеда-Дебая - и только после этого сопоставить ее величину с константами для незаряженных заместителей.

В то же время, уже давно разными авторами высказано мнение, что в выражении для константы скорости межионной реакции должен присутствовать электростатический член <sup>15-18</sup>. Соответствующая составляющая в свободной энергии активации равна:

$$\Delta F_{el}^{\ddagger} = \frac{Ne^2 Z_A Z_B}{\epsilon r} \quad (I)$$

где N - число Авогадро, e - элементарный заряд, Z<sub>A</sub> и Z<sub>B</sub> - заряды реагирующих ионов, r - расстояние между зарядами в активированном комплексе, ε - диэлектрическая постоянная. Важно подчеркнуть, что в цитированных источниках под ε подразумевается макроскопическая диэлектрическая постоянная среды.

Уравнения, содержащие электростатический член типа (I), использованы в целях интерпретации эффектов среды на константы скорости (равновесия) межионных реакций <sup>18, 19</sup>. На прак-



тике это сводится к отысканию линейности в координатах уравнения Борна ( $\lg k$  и  $1/\epsilon$ ). Условием соблюдения такой линейности является постоянство или отсутствие эффектов специфической сольватации<sup>20</sup>, а также зависимость  $\lg k$  именно от макроскопической диэлектрической постоянной среды. Факты<sup>16, 18</sup> соблюдения уравнения Борна в широком диапазоне изменения  $\epsilon$  подтверждают, что вторая из указанных предпосылок действительно верна. В этом свете отклонения от указанной зависимости можно объяснить влиянием изменения интенсивности специфической сольватации.

Следует особо подчеркнуть, что составляющая  $\Delta F_{el}^\ddagger$ , даваемая уравнением (I), должна количественно соответствовать эффекту поля заряженного заместителя, если рассматривается участие в межионной реакции субстрата, ионный заряд которого локализован на заместителе.

Проблема полярного влияния заряженных заместителей тесно связана с природой первичного солевого эффекта. В литературе неоднократно приводилась аргументированная и подкрепленная экспериментальными данными критика теории Дебая-Гюккеля-Бренстеда о сущности этого эффекта. Такая критика была приведена 1932 г. Ла Мером<sup>16</sup>, она проводится последовательно, начиная с 1927 г.<sup>21</sup>, в работах Дейвиса (см.<sup>22</sup>) Так или иначе аналогичные взгляды высказаны различными другими авторами<sup>18, 23 - 29</sup>.

Суть указанной критики сводится, в первую очередь, к доказательству важности ионной агрегации и в случае водных растворов сильных электролитов. При этом либо признается<sup>22</sup> либо не признается<sup>27</sup> необходимость учета коэффициентов активности свободных ионов, зависящих от ионной силы, создаваемой диссоциированной частью электролита.

Особенно наглядно свидетельствуют о несоответствии экспериментальных данных уравнению Бренстеда-Дебая наклоны  $|\varphi|$  начальных участков зависимостей в координатах  $\lg k$  и  $\sqrt{\mu}$  ( $\mu$  - ионная сила), абсолютные значения которых для реакций между одновалентными ионами для одних реакций значительно превышают единицу<sup>30, 31</sup>, а в случае других реакций находятся в пределах от 0,3 до 0,8<sup>16, 18, 22, 24, 30-52</sup>,

или даже практически равны нулю (отсутствие первичного солевого эффекта)<sup>36, 40, 53-57</sup>.

Согласно формуле Денисона-Рамси-Фуосса-Крауса<sup>II</sup> константа ассоциации реакции образования ионных пар дается формулой:

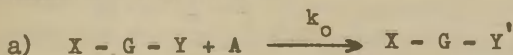
$$K_A = K_{A_0} \cdot e^{-\frac{N_0^2 Z_A Z_B}{\epsilon T \epsilon_{AB}}} \quad (2)$$

где  $K_{A_0}$  — неэлектростатическая составляющая,  $r_{AB}$  — расстояние между центрами зарядов в ионной паре, а остальные символы имеют то же содержание, что и в уравнении (I).

Линейность экспериментальных значений  $\lg K_A$  от  $1/\epsilon$ <sup>18,25</sup> служит дополнительным подтверждением, что при учете электростатического взаимодействия реагирующих ионов следует пользоваться значением макроскопической диэлектрической постоянной среды.

Признание важности ионной агрегации, в том числе и агрегации между одновалентными катионами и анионами в воде, с неизбежностью приводит к выводу, что так называемый первичный кинетический солевой эффект на самом деле частично или полностью вызван разной реакционной способностью свободных ионов и ионных пар или других ионных агрегатов<sup>18, 22</sup>. Пренебрегая неэлектростатической составляющей и непостоянством вклада специфической сольватации, эти различия могут быть объяснены изменением величины  $\delta \Delta F_{el}^\ddagger$ , при переходе от реакции между свободными ионами к аналогичной реакции между ионной парой и ионом, либо к реакциям с участием двух ионных пар или более сложных ионных агрегатов.

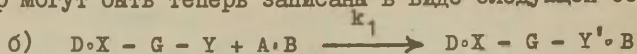
Рассмотрим межионную реакцию с участием субстрата с заряженным заместителем X :



Через Y и Y' обозначены реакционный центр в исходном и активированном состояниях, через A — ионный реагент.

Обозначим противоион реагента A через B, а противоион заместителя X — через D. Реакции с участием ионных

пар могут быть теперь записаны в виде следующей общей схемы:



Обозначим заряды реакционного центра в исходном и активированном состояниях, реагента  $A$ , заместителя  $X$  и противоионов  $B$  и  $D$  через  $Z_Y, Z_{Y'}, Z_A, Z_X, Z_B$  и  $Z_D$ , расстояния между центрами зарядов в исходном состоянии через  $l_{XY}, l_{DX}$  и  $l_{DY}$ , в активированном состоянии - через  $l_{XY}^*, l_{DX}^*, l_{DY}^*, l_{BY}^*, l_{BX}^*$  и  $l_{DB}^*$ , соответственно. Заметим еще, что с точки зрения учета электростатической составляющей, схема а) представляет частный случай схемы б), когда  $Z_B = Z_D = 0$ . Кроме того, имеют значение частные случаи, когда либо  $Z_B = 0$ , либо  $Z_D = 0$ . Последние соответствуют двум возможным вариантам реакций между ионом и ионной парой.

Электростатическая составляющая  $\delta\Delta F_{1\text{e}l}^{\ddagger}$  свободной энергии активации может быть теперь выражена следующим образом:

$$\delta\Delta F_{1\text{e}l}^{\ddagger} = \frac{Ne^2}{\epsilon} \left[ Z_X \left( \frac{Z_{Y'}}{l_{XY}^*} - \frac{Z_Y}{l_{XY}} \right) + Z_D \left( \frac{Z_{Y'}}{l_{DY}^*} - \frac{Z_Y}{l_{DY}} + \frac{Z_X}{l_{DX}^*} - \frac{Z_X}{l_{DX}} \right) + Z_B \left( \frac{Z_{Y'}}{l_{BY}^*} - \frac{Z_A}{l_{BA}} + \frac{Z_X}{l_{BX}^*} + \frac{Z_D}{l_{BD}^*} \right) \right] \quad (3)$$

где  $Ne^2 = 331$  ккал/моль

Для межйонной реакции  $Z_B = Z_D = 0$  и

$$\delta\Delta F_{\text{oe}l}^{\ddagger} = \frac{331}{\epsilon} Z_X \left( \frac{Z_{Y'}}{l_{XY}^*} - \frac{Z_Y}{l_{XY}} \right) \quad (4)$$

При увеличении концентраций ионов  $B$  и  $D$ , равновесия ионной ассоциации сдвигаются вправо и наблюдаемая скорость реакции все больше определяется константами скорости реакций с участием ионных агрегатов. Примем, что отличия последних от константы скорости  $k_0$  для собственно межйонной реакции определяются разностями соответствующих величин электростатических составляющих  $\delta\Delta F_{1\text{e}l}^{\ddagger}$  и  $\delta\Delta F_{\text{oe}l}^{\ddagger}$ :

$$\lg k_{\infty} = \lg \frac{k_{\infty}}{k_0} = \lg \frac{k_1}{k_0} = - \frac{\delta \Delta F_{1el}^{\neq} - \delta \Delta F_{oel}^{\neq}}{2,3 RT} \quad (5)$$

Через  $k_{\infty}$  обозначено предельное значение наблюдаемой константы скорости при бесконечном увеличении концентрации электролита.

Рассмотрим теперь частный случай, когда  $Z_Y = 0$  ( $Z_{Y'} = Z_A$ ),  $Z_D = -Z_X$ ,  $Z_B = -Z_A = -Z_{Y'}$ ,  $l_{XY}^{\neq} = l_{DY}^{\neq}$ ,  $l_{DX}^{\neq} = l_{DX}$ ,  $l_{BY}^{\neq} = l_{BA}$  и  $l_{BX}^{\neq} = l_{BD}$ . Нетрудно заметить, что при соблюдении этих условий мы имеем:

$$\Delta F_{1el}^0 = 0 \quad (6)$$

и

$$\Delta \lg k_{\infty} = \frac{\delta \Delta F_{oel}^{\neq}}{2,3 RT} \quad (7)$$

Смысл соблюдения условия (6) сводится к полной нейтрализации электростатического взаимодействия заместителя  $X$  с реакционным центром  $Y'$  в активированном состоянии, за счет влияния противоионов  $B$  и  $D$ . При этом достаточно присутствия лишь одного из этих противоионов.

Величина  $\delta \Delta F_{oel}^{\neq}$  может быть рассчитана, исходя из оценки расстояния  $l_{XY}^{\neq}$  между центрами зарядов заместителя  $X$  и реакционного центра  $Y'$ , пользуясь соответствующей молекулярной моделью.

Если эффект заряженного заместителя с нейтрализованным зарядом, или значение этого эффекта, полученное из экспериментальной величины  $k_0$  путем введения расчетной поправки, учитывающей влияние  $\delta \Delta F_{oel}^{\neq}$ , оказываются отличными от нуля, то такие величины могут быть приняты в качестве меры неэлектростатических (в обычном понимании этого термина) эффектов заряженных заместителей.

Другими словами, оценив из молекулярных моделей исходного и активированного (конечного) состояний расстояния  $l_{XY}$  и  $l_{XY}^{\neq}$ , можно вычислить, согласно уравнению (4), значение

$F_{\text{oel}}$ , подставить последнее в выражение (7) и рассчитать величину  $k_1$ , исходя из экстраполированного к нулевой концентрации электролита значения  $k_0$ . Этим самым может быть предложен весьма несложный метод оценки неэлектростатических составляющих эффектов заряженных заместителей.

Следовательно, свободная энергия активации  $\Delta F^\ddagger$  замещенного субстрата может быть представлена в виде суммы членов, соответствующих свободной энергии активации для того же субстрата со стандартным заместителем ( $\Delta F_0^\ddagger$ ), вклада неэлектростатического ( $\Delta \Delta F_{\text{nonel}}^\ddagger$ ) и электростатического ( $\Delta \Delta F_{\text{oel}}^\ddagger$ ) эффектов заместителя:

$$\Delta F^\ddagger = \Delta F_0^\ddagger + \Delta \Delta F_{\text{nonel}}^\ddagger + \Delta \Delta F_{\text{oel}}^\ddagger \quad (8)$$

Для всех электронейтральных заместителей  $\Delta \Delta F_{\text{oel}}^\ddagger = 0$ .

Если пренебречь влиянием изменения интенсивности специфической сольватации (эффектами высаливания, например), то предельное значение кинетического солевого эффекта, равное величине  $\Delta \lg k_\infty$ , может быть, в принципе, определено экспериментально. Это осуществимо в случаях, когда зависимость наблюдаемой константы скорости  $k$  межионной реакции от концентрации электролита характеризуется достижением "плато", то есть горизонтального участка, на котором  $k$  не зависит от концентрации электролита\*. Экспериментально такое явление наблюдается в случае щелочного гидролиза замещенных фенилтози-

---

\* В частных случаях могут наблюдаться, в принципе, несколько последовательных плато, соответствующих доминированию реакций с участием разных по составу ионных агрегатов. При еще больших концентрациях электролита, плато может быть нарушено, благодаря, например, повышению удельного значения реакции с участием ионных тройников и т.д. Поэтому на практике величину  $k_\infty$  приходится оценивать исходя из постоянства  $k$  лишь в некотором промежутке концентраций электролита.

Значение  $k_\infty$  на плато должна зависеть, в общем случае, от природы и валентности противоионов; в том числе и от их размеров и локализации, определяющих соответствующие межатомные расстояния.



латов 30,39, замещенных фенилбензоатов 31,40 и тиофосфонатов с заряженными заместителями 32.

В случаях, когда плато экспериментально не достигнуто, или не может быть достигнуто, вследствие недостаточной растворимости электролита или по другим причинам, в качестве минимальной оценки абсолютной величины  $\Delta \lg k_{\infty}$  можно пользоваться разностью  $\Delta \lg k_{\max} = \lg k_{\max} - \lg k_0$

где  $k_{\max}$  — значение  $k$  при наибольшей достигнутой концентрации электролита, если зависимость  $k$  от этой концентрации не характеризуется наличием минимума или максимума.

В работе 32 установлено, что величина  $\Delta \lg k_{\infty}$  для щелчного гидролиза тиоэфиров строения  $C_2H_5O(CH_3)P(O)S(CH_2)_nS(CH_3)C_2H_5$  закономерно убывает с увеличением числа метиленовых звеньев: имеет место обратная линейность между  $\Delta \lg k_{\infty}$  и величиной  $m=(n-1)$ , равной числу связей между заряженным заместителем и реакционным центром. В работе 58 показано, что при увеличении  $n$ , значение  $\lg k_{\infty}$  стремится к предельному значению, характерному для тиоэфиров, у которых в электроотрицательной уходящей группе  $-S-R$  отсутствует электроотрицательный заместитель ( $R$  = насыщенный углеводородный заместитель). На основании этого там сделано предположение, что величина  $\Delta \lg k_{\infty}$  имеет электростатическую природу и убывает по мере роста расстояния между реакционным центром и заряженным заместителем.

Рассмотрим теперь частный случай, когда выполняется условие (6). Подставляя в (7) значение  $\delta \Delta F_{oel}$ , в соответствии с (1) и (4), получим:

$$\Delta \lg k_{\infty} = \frac{331 Z_X Z_Y'}{2,3RT \epsilon l_{XY}^{\infty}} \quad (9)$$

Очевидно, что в этом случае экспериментальное значение  $\Delta \lg k_{\infty}$  должно совпадать вычисленным по уравнению (9), если расстояние  $l_{XY}'$  оценено достаточно точно.

Заметим, что все приведенные рассуждения могут быть

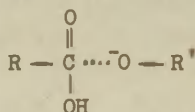
перенесены и на свободные энергии реакций (константы равновесия)\*.


Имея в виду сказанное, представляет интерес сопоставить экспериментальные значения  $\Delta \lg k_{\infty}$  или  $\Delta \lg k_{\max}$  с вычисленными согласно уравнению (9) с использованием макроскопической диэлектрической постоянной среды.

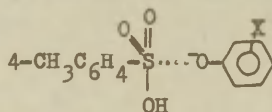
Сопоставление таких данных для некоторых реакций приведено в таблице I.

При вычислении значений  $\Delta F_{\text{оел}}^{\ddagger}$  использовались следующие модели активированных состояний:

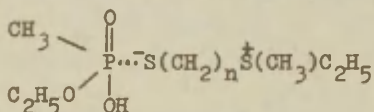
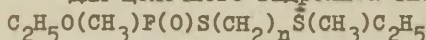
Для щелочного гидролиза сложных эфиров  $\text{RCOOR}'$ :



Для щелочного гидролиза арилозилатов  $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{O}$  



Для щелочного гидролиза тиофосфонатов




---

\* При этом следует, конечно, иметь в виду, что зависимость суммарного эффекта нескольких параллельных равновесий от характеристик каждого из них, не идентична зависимости суммарной скорости от констант скорости параллельных путей реакции. Однако эти различия не сказываются на выводах относительно величин  $K_{\infty}$ , соответствующих полному сдвигу вправо равновесий ионной агрегации.

Во всех случаях предполагалась полная локализация ионного заряда на атомах кислорода или серы электроотрицательной уходящей группы, что соответствует полному гетеролизу разрывающейся ковалентной связи.

Заряды ионных заместителей  $-N(CH_3)_3^+$  и  $S(CH_3)_2CH_2^+$  принимались локализованными на атомах N и S, соответственно.

В случае заместителей типа  $(CH_2)_nX$  с  $n > 1$  величины  $\Delta F_{el}$  рассчитывались для нескольких возможных конформаций.

Как видно из данных, приведенных в таблице I, величины  $\Delta lg k_\infty$  во всех случаях, за исключением  $o-N(CH_3)_3^+$ -фенилтозилата, близки к вычисленным согласно уравнению (9). Значение  $\Delta lg k_{max}$  для холинбензоата ( $X=CH_2CH_2N(CH_3)_3^+$ ) также лишь незначительно уступает расчетной величине, что вполне понятно, поскольку в этом случае плато почти достигнуто, как это видно из соответствующего рисунка в работе<sup>31</sup>. Обратное верно для формоколинбензоата ( $X=CH_2N(CH_3)_3^+$ ). Поэтому не удивительно, что в этом случае  $\Delta lg k_{max}$  существенно меньше расчетной величины электростатического эффекта.

В остальных случаях наблюдаются небольшие отклонения экспериментальных значений  $\Delta lg k_\infty$  от вычисленных в сторону как завышения, так и занижения. Этим самым не остается места попыткам "интерпретировать" эти отклонения, допуская отличие эффективной диэлектрической постоянной от макроскопической.

В случае  $o-N(CH_3)_3^+$ -фенилтозилата рассмотрение соответствующей молекулярной модели приводит к выводу, что расстояние между противоионом заместителя и реакционным центром (или противоионом реакционного центра и заместителем) должно быть существенно (примерно в два раза) больше расстояния между реакционным центром и заместителем. Если учесть это при вычислении  $\Delta lg k_\infty$ , согласно уравнениям (3), (4) и (5), то можно получить практически количественное согласие с экспериментом. Однако, проблема конкретного вычисления величин  $\Delta lg k_\infty$  в случаях несоблюдения условия (6) выходит за рамки настоящего сообщения, поэтому здесь мы ограничимся сказанным.

Таблица I

Сопоставление расчетных величин  $\Delta F_{\text{оел}}^{2,3RT}$   
с экспериментальными значениями  $\Delta \lg k_{\infty}$  или  
 $\Delta \lg k_{\text{max}}$

Реакция	Заместитель X и конформация а)	$l_{XY}$ , Å б)	$\frac{\Delta F_{\text{оел}}^{2,3RT}}{2,3RT}$	$\Delta \lg k_{\infty}$ ( $\Delta \lg k_{\text{max}}$ )
I	2	3	4	5
Щелочной гидролиз тозилатов	$\text{o-N}(\text{CH}_3)_3^+$	2,84	-1,07	-0,51
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$	$\text{m-N}(\text{CH}_3)_3^+$	4,92	-0,62	-0,50
при 15°C в воде <sup>39</sup> $\epsilon = 82,0^{59}$	$\text{n-N}(\text{CH}_3)_3^+$	5,40	-0,54	-0,40
Щелочной гидролиз бензоатов	$-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$	2,41	-1,26	(-0,70) <sup>B</sup>
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$-(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ <sup>t</sup>	3,76	-0,82	(0,75) <sup>T</sup>
при 25°C в воде <sup>31,40</sup> $\epsilon = 78,4^{59}$	$\text{m-N}(\text{CH}_3)_3^+$ $\text{C}_6\text{H}_4$	g 2,84 4,98	-1,08	(0,75) <sup>T</sup> -0,72
	$\text{n-N}(\text{CH}_3)_3^+$ $\text{C}_6\text{H}_4$	5,68	-0,54	-0,55
Щелочной гидролиз тиофосфонатов	n=1	2,77	-1,11	-1,14
	n=2			
$\text{OP}(\text{CH}_3)\text{OC}_2\text{H}_5$	t	4,40	-0,70	-0,79
$\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{S}^+(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$	g	3,25	-0,95	-0,79
в воде при 25°C <sup>32</sup> $\epsilon = 78,4^{59}$				

1	2	3	4	5
n=4				
t, t, t		6,86	-0,45	-0,49
t, t, g		5,47	-0,56	-0,48
n=5				
t, t, t, t,		8,02	-0,39	-0,48
t, t, t, g		7,02	-0,44	-0,48
n=6				
t, t, t, t, t		9,35	-0,33	-0,42
t, t, t, t, g		7,26	-0,42	-0,42

а) t - транс, g - гаус.

б) При расчете  $l_{XY}^{\neq}$  использовались следующие длины связей<sup>60</sup>  
(в скобках указаны принятые нами модельные соединения):

$l(C_{ar}-O) = 1,47 \text{ \AA}$  (4-аминофенол)

$l(C_{sp^3}-N) = 1,47 \text{ \AA}$  (метиламин, нитрометан)

$l(C_{sp^3}-O) = 1,46 \text{ \AA}$  (ацетат)

$l(C_{sp^3}-C_{алиф}) = 1,54 \text{ \AA}$

$l(C_{sp^3}-C_{ar}) = 1,40 \text{ \AA}$

$l(C_{ar}-N) = 1,41 \text{ \AA}$  (хлористый 4-толуидин<sup>61</sup>)

$l(C_{sp^3}-S) = 1,82 \text{ \AA}$  (метантиол)

Валентные углы у  $sp^3$  углеродных атомов приравнены  $109,5^\circ$ , у ароматических -  $60^\circ$ .

в) Значение  $\Delta l g k_{max}$ , плато далеко не достигнуто.

г) Значение  $\Delta l g k_{max}$ , плато почти достигнуто.

Нам кажется, что результаты произведенного сопоставления экспериментальных значений  $\Delta l g k_{\infty}$  с вычисленными согласно уравнению (9), еще раз подтверждают, что при учете электростатической составляющей в свободных энергиях активации или реакции для межмолекулярных реакций следует пользоваться именно макроскопической диэлектрической постоянной среды.



Приведенная аргументация обосновывает выдвижение следующих общих принципов интерпретации и обработки соответствующих экспериментальных данных.

А. В случае всех процессов и соединений, для которых исходное и активированное (конечное) состояния различаются количеством и (или) зарядностью структурных единиц (заместителей, реакционного центра), обладающих ионными зарядами, необходим предварительный учет электростатической составляющей, в соответствии с уравнениями (1) и (4). Только после этого следует проводить анализ влияния всех других структурных факторов.

Б. В общем случае, включая и реакции между одновалентными ионами в водных растворах, уравнение Бренстеда-Дебая по меньшей мере недостаточно для количественного описания так называемого первичного солевого эффекта, поскольку основной причиной, вызывающей этот эффект, следует признать ионную агрегацию.

В. Всегда, включая и водные растворы сильных электролитов, при расчете или учете (средних) коэффициентов активности ионов, необходимо предварительно принять во внимание степень диссоциации ионных пар или более сложных ионных агрегатов.

Г. В случае всех химических, оптических и других процессов, осуществляющихся в (водных) растворах электролитов, следует считаться с возможностью комплексообразования между субстратом в разных состояниях и имеющимися в растворе катионами или анионами в качестве Льюисовских кислот или оснований. Вызванные таким комплексообразованием солевые эффекты могут при этом служить эффективным средством экспериментального исследования проявлений такого комплексообразования.

Некоторые результаты применения перечисленных принципов будут рассмотрены в особых публикациях.

## Л и т е р а т у р а.

1. N.Bjerrum, Z. physik. Chem., 106, 219 (1923).
2. J.D.Kirkwood, F.H.Westheimer, J. Chem. Phys., 6, 506 (1938).
3. J.D.Roberts, W.T.Moreland, J. Am. Chem. Soc., 75, 2167 (1953).
4. S.Siegel, J.M.Komarny, J. Am. Chem. Soc., 82, 2547 (1960).
5. C.Wilcox, Jr., J.S.McIntyre, J. Org. Chem., 30, 777 (1965).
6. C.A.Grob, E.Renk, A.Kaiser, Chem. and Ind., 1222 (1955).
7. C.K.Ingold, Chem. Rev., 15, 225 (1934).
8. G.E.K.Branch, M.Calvin, The Theory of Organic Chemistry, Prentice Hall, New York, 1941.
9. H.A.Bent, Can. J. Chem., 38, 1235 (1960).
10. Р.У.Тафт, мл., гл. XIII, в кн. "Пространственные эффекты в органической химии", ИЛ, М., 1960.
11. В.А.Пальм, Основы количественной теории органических реакций, "Химия", Л. 1967.
12. В.А.Пальм, Реакц. способн. орг. соедин., 5, №3 (17), 583 (1968)
13. R.B.Hermann, J. Am. Chem. Soc., 91, 3152 (1969).
14. О.Ехнер, гл. I в кн. "Advances in Linear Free Energy Relationships", (ред. N.B.Chapman, J. Shorter), Plenum Press, London and New York, 1972.
15. J.A. Christiansen, Z. Physik. Chem., 113, 35 (1924).
16. V.K.Lamer, Chem. Rev., 10, 179 (1932).
17. К. Лейдлер, Кинетика органических реакций, "Мир", М., 1966.
18. Э.А. Амис, Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций, "Мир", М., 1968.
19. W.F.K.Wynne-Jones, Proc. Roy. Soc., 140, 440 (1933).
20. I.A.Koppel, V.A.Palm, ссылка I4, гл. V.
21. C.W.Davies, Trans, Faraday Soc., 23, 351 (1927).
22. C.W.Davies, Ionic Association, Butterworth, London and Washington, D.J., 1962.
23. В.К.Семенченко, Теория растворов электролитов, ГОНТИ, М., 1941.

24. Л.П.Гаммет, Физическая органическая химия, "Химия, Л., 1972.
25. H.G.Harned, B.B.Owen, The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, 2-nd Ed., New York, 1950.
26. Н.А.Измайлов, Электрохимия растворов, Изд-во ХГУ, 1959.
27. A.R.Olson, T.R.Simonson, J.Chem. Phys. 17, 1167(1949).
28. B.Perlmutter-Hayman, G. Stein J. Chem, Phys., 40. 848 (1964).
29. J.W.Gryder, J. Chem. Phys., 37, 718 (1962).
30. В.М.Маремяэ, В.А.Пальм, Реакц. способн. орг. соедин., 8, №2(28), 59I(197I)
31. Т.О.Пюсса, В.М.Нуммерт(Маремяэ), В.А.Пальм, Реакц. способн. орг. соедин., 9, №3(33), 87I (1972)
32. Я.Л.Ярв, А.А.Аавиксаар, Н.Н.Годовиков, Н.А.Морозова, Реакц. способн. орг. соедин., 9, №3(33), 68I (1972)
33. G.Aksnes, J.E.Prue J. Chem. Soc., 103 (1959).
34. A. Indelli, J.E.Prue J. Chem., Soc., 107 (1959).
35. A.Indelli, E.A.Giacomelli, Annali Di Chimica, 55. 170 (1965).
36. J.I.Hoppe, J.E.Prue, J. Chem. Soc. 1775 (1957).
37. P.Salomaa, A.Kankaanpera, M. Lahti, J. Am. Chem. Soc. 93, 2084 (1971).
38. Е.В.Сергеев, С.И.Радько, Кинетика и катализ, 12, (4) 877 (197I).
39. В.М.Маремяэ, Т.О.Пюсса, В.А.Пальм, Реакц. способн. орг. соедин. 8, № I(27), 127 (197I)
40. Т.О.Пюсса, В.М.Нуммерт (Маремяэ), В.А.Пальм, Реакц. способн. орг. соедин., 9, №3(33), 697 (1972)
41. F.Secco, M.Venturini, S. Celsi, J. Chem. Soc., 497(1972).
42. M.R.Wright, J.Chem. Soc. B, 545 (1968).
43. M.R.Wright, J. Chem. Soc. B, 548 (1968).
44. R.P.Bell, M.Robson, Trans. Faraday Soc., 60, 893(1964).
45. V.K.LaMer, J.Greenspan, J. Am. Chem.Soc.,56,1492(1934).
46. R.P.Bell, R.F.Rawlinson, J.Chem.Soc.,4387 (1958).
47. R.P.Bell, G.A.Wright, Trans. Faraday Soc. 53, 1377(1961).
48. F.H.Westheimer, W.A.Jones, R.A.Lad, J. Chem. Phys., 10, 478 (1942).

49. E.Tommila, A.Kivinen, *Nomen Kem.*, 27B, 1 (1954).
50. A.K.Ray, M.N.Das, *J. Chem. Soc. A*, 464 (1970).
51. F.H.Westheimer, M.W.Shockhoff *J. Am. Chem.Soc.*, 62, 269 (1940).
52. C.Eaborn, S.H.Parker, *J.Chem.Soc.*, 955 (1957).
53. M.R.Wright, *J.Chem. Soc.*, B, 707(1969).
54. R.Nilsson, *Svensk. Kem. Tidskr.*, 65, 10 (1953).
55. R.Olered, *Svensk. Kem. Tidskr.*, 68, 90 (1956).
56. B.A.Bolto, M.Liveris, J. Miller, *J. Chem. Soc.* 750(1956).
57. T.O.Пюсса, В.А.Пальм, *Реакц. способн. орг. соед.*, 9, 14(34), 1209 (1972)
58. Я.Л.Ярв, А.А.Аавиксаар, Н.Н.Годовиков, Н.А.Морозова, *реакц. способн. орг. соедин.*, 9, 13(33), 813 (1972)

On Electrostatic Contribution to Polar  
Effects of Charged Substituents and  
Nature of Primary Salt Effect

V.A. Palm, V.M. Nummert, T.O. Püssa,  
M.M. Karelson, I.A. Koppel

Chemistry Department, Tartu State Univer-  
sity, Tartu, Estonian S.S.R

Received February 15, 1973

### S u m m a r y

The electrostatic and classical inductive models are discussed in literature over years as explanations of the nature of nonresonance polar effects exhibited by substituents. None of these models lead to fully successful quantitative general explanation of substituents polar effects. This is especially obvious when reaction series considered include both charged and uncharged substituents.

Since years it has been pointed out by several authors <sup>15-18</sup> that the activation free energy for a reaction between ions should include an electrostatic term  $\Delta F_{el}^\ddagger$  represented by Eq.(1) (see the Russian text).

It has been taken for granted that the  $\Delta F_{el}^\ddagger$  value depends on the macroscopic value of the dielectric permeability,  $\epsilon$ , of solvent. Available data concerning the solvent effects on the rates of reactions between ions <sup>16,18</sup> and on ion pairing equilibria <sup>18,25</sup> seem to prove this simple assumption.

When substrate X-G-Y (Y reaction centre, -G- insulating group) with a charged substituent X reacts with an ionic reagent A the so-called primary kinetic salt effect observed is widely treated proceeding from the Brönsted-Debye equation or its modifications. Nevertheless, for a long time several authors <sup>16,21,22,18,23-29</sup> have stated that the most important or even the only reason for that salt effect is the association of ions for free ions and associates shall undergo the reactions of different rate constants. It can be assumed that these differences are caused by changes in the  $\Delta F_{el}^\ddagger$  values only if the specific solvation effects do not change considerably.

Let us consider reactions a) and d) (see the Russian text) between ions and respective ion pairs (B and D are contra-ions of the ionic reagent A and charged substituent, respectively; Z is the charge of the grouping represented as its subscript, l is the distance between the groupings represented in its subscript, superscript  $\ddagger$  refers to the activated state, Y' is the reaction centre in activated state). The  $\Delta F_{1\,el}^\ddagger$  value for the reaction between ion pairs and  $\Delta F_{0\,el}^\ddagger$  for that between free ions are represented by Eqs.(3) and (4). The limiting change in lg k value,  $\Delta \lg k_\infty = |\lg k_\infty - \lg k_0|$ , where  $k_0$  is the rate constant at infinite dilution and  $k_\infty$  is the rate constant at high concentrations of neutral electrolyte which does not depend on the concentration of ions, is represented by Eq.(5).



There is an important special case in our treatment, namely when the ion-association results in neutralization of interacting charges of the reacting species. In other words, when the following requirements are met:

$$Z_Y=0, \quad Z_Y=Z_A, \quad Z_D=-Z_X, \quad Z_B=-Z_A=-Z_Y, \quad l_{XY}^{\neq}=l_{DY}^{\neq}, \quad l_{DX}^{\neq}=l_{BX}^{\neq}, \\ l_{BY}^{\neq}=1, \quad \text{and} \quad l_{BA}^{\neq}=1. \quad \text{In this case the electrostatic term}$$

becomes equal to zero and the  $\Delta \lg k_{\infty}$  value is equal to the total electrostatic contribution to the  $\lg k$  value for the reaction between free ions (see Eqs. (6) and (7)).

For several reactions (see Table 1 column 1) it follows from the experimental data that at the high values of electrolyte concentration  $k=k_{\infty}$ . That can be observed at alkaline hydrolysis of tosylates, benzoates, and thiophosphonates.

In Table 1 the distances  $l_{XY}^{\neq}$ , between the charged substituent and the reaction centre, estimated from respective molecular models (see the Russian text), the electrostatic contributions, calculated according to Eq.(9) and the experimental  $\Delta \lg k_{\infty}$  values (last column) are listed. The  $\Delta \lg k_{\max}$  values (given in parentheses) refer to the maximum values of  $\Delta \lg k$  attained experimentally. In most cases the calculated and experimental values are very close. For formocholine benzoate the electrolyte concentration sufficient to observe the limiting  $k_{\infty}$  value is obviously not attained but for choline benzoate the  $\Delta \lg k_{\max}$  is close to  $\Delta \lg k_{\infty}$  (see Ref. 31). For  $o\text{-N}(\text{CH}_3)_3^+$  - tosylate the requirement  $l_{XY}^{\neq}=l_{DY}^{\neq}$  (or  $l_{BX}^{\neq}=l_{BD}^{\neq}$ ) cannot be met due to the steric conditions which can easily be disclosed inspecting the relevant molecular model. A conclusion can be drawn that for this compound  $l_{DY}^{\neq} \approx 2l_{XY}^{\neq}$  (or  $l_{BD}^{\neq} \approx 2l_{BX}^{\neq}$ ). Using this relation the calculated  $\Delta \lg k_{\infty}$  value becomes close to the experimental one. The coincidence of the calculated values with the experimental  $\Delta \lg k_{\infty}$  values can be considered as an evidence for the calculations of the electrostatic effects of charged substituents, using the macroscopic  $\epsilon$  values.

The argumentation given above allows one to formulate some general instructions for the treatment of respective experimental data. Those are as follows.

- i) For all the processes involving changes in the ionic charge at some structural units (substituent, reaction centre) in course of the reaction, activation, or exitation, the electrostatic correction should be calculated by Eqs. (1) and (4) and subtracted from the implicit experimental data. All the other structural effects should be considered only after the electrostatic correction term is taken into account.
- ii) For the reactions between ions the Brönsted-Debye equation is, at least, insufficient for quantitative interpretation of the so called primary kinetic salt effect.
- iii) In calculations of mean activity coefficients of ions of strong electrolytes in water solutions, first of all, the ion association should be taken into account.
- iv) For all the chemical, optical, and other processes occurring in (water) solutions of electrolytes the possibility of the complex-formation between substrate and cations or anions, acting as Lewis acids or bases, should be considered. The salt effect observed may be employed as a useful tool in detecting such a complexing.

Some results of the application of these principles will be reported elsewhere.

## ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ГИДРОЛИЗА БЕНЗОАТОВ.

## IV. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛЯРНОГО ВЛИЯНИЯ

## ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В АЛКИЛЬНОЙ ЧАСТИ

В.А.Пальм, Т.О.Пюсса, В.М.Нуммерт, И.В.Тальвик

Тартуский государственный университет, лаборатория химической кинетики и катализа, г. Тарту, Эст.ССР

Поступило 16 февраля 1973г.

Интерпретированы кинетические данные для щелочного и кислотного гидролиза бензоатов  $C_6H_5COOH$  и ацетатов  $CH_3COOH$  в воде, в сопоставлении с аналогичными данными для сложных эфиров  $XCOOR$  ( $R = CH_3, C_2H_5$ ).

В случае бензоатов с заместителями  $X$ , содержащими ионные группы  $N(CH_3)_3^+$  и  $O^-$ , учтены электростатические поправки согласно<sup>1</sup>.

Установлено, что для бензоатов типа  $C_6H_5COO(CH_2)_nX$  величина индукционной проводимости имеет единое значение  $Z_C^* = 0,384 \pm 0,035$  для разных типов заместителей ( $CH_3, C_6H_5, Cl, N(CH_3)_3^+$ ). Этим же значением описывается индукционная проводимость м- и п-фенильных фрагментов.

Сделан вывод о том, что в случае указанной реакционной серии индукционное влияние насыщенных углеородных заместителей однородно с таковым для электроотрицательных и заряженных заместителей, если в случае последних учтена электростатическая составляющая. В качестве заместителя с  $\sigma^* = 0$  выступает бесконечно длинная полиметиленовая цепь. В случае единого для всех заместителей значения  $Z_C^*$  выбор стандартного заместителя не произволен.

Вычислены резонансные составляющие в суммарных

эффектах замещенных фенилов и показана их хорошая линейность с величинами химических сдвигов соответствующих п-замещенных фторбензолов. Для заряженных заместителей  $N(CH_3)_3^+$  и  $O^-$  резонансные составляющие оказываются весьма малыми.

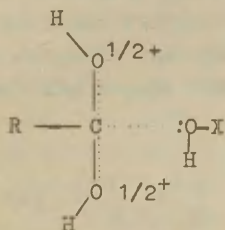
В предыдущих сообщениях<sup>1-3</sup> этой серии нами приведены константы скорости щелочного и кислотного гидролиза ряда бензоатов. Исходя из анализа изокINETической зависимости показано<sup>2</sup>, что данные для щелочного гидролиза бензоатов с алифатическими группами и с замещенными фенилами, в качестве алкильных заместителей, соответствуют по меньшей мере двум разным изокINETическим зависимостям, что говорит о неоднородности механизма влияния этих заместителей.

Представляет интерес попытаться применить к эффектам заместителей в алкильной части сложных эфиров основные положения теории Ингольда-Тафта<sup>4-6</sup>, развитой для объяснения влияния заместителей в ацильной части молекул сложных эфиров. Становясь на эту точку зрения, следует принять, что стерическое и резонансное влияния уходящей группы  $OX$  в  $RCOOX$  для щелочного и кислотного гидролиза этих соединений идентичны, а величина разности  $(\lg k_{OH} - \lg k_H) = \lg k_{OH}/k_H$  ( $k_{OH}$  и  $k_H$  — константы скорости щелочного и кислотного гидролиза, соответственно) определяются только нерезонансным полярным влиянием заместителя  $X$ .

Обозначим величины  $\lg k_{OH}/k_H$  для данного заместителя  $X$  в ацильной и алкильной частях молекулы сложного эфира через  $\Delta \lg k_{Ac}$  и  $\Delta \lg k_{Alk}$ , соответственно.

Исходя из соображений, приведенных в работе<sup>7</sup>, в величины  $\lg k_{OH}$  и  $\lg k_H$  для бензоатов с ионными группами в алкильной части следует внести электростатические поправки. Используемая в этих целях модель активированного состояния и значения поправок в величину  $\lg k_{OH}$  для заместителя  $N(CH_3)_3^+$  в разных положениях, приведены в<sup>7</sup>. Для м- и п- $O^-$ -фенилбензоатов электростатическая поправка вычислялась исходя из той же модели, принимая длину связи  $\rho_{Ar-O^-} = 1,46 \text{ \AA}$ <sup>9</sup>.

Для кислотного гидролиза сложных эфиров принималась следующая модель активированного состояния:



Эта модель построена по принципу аналогии с моделью для щелочного гидролиза — локализация заряда соответствует полному разрыву ацил-кислородной связи. Длина последней в активированном состоянии принималась равной 2,0 Å, то есть — среднему значению из длины связи C—O (1,36 Å) в метилацетате<sup>9</sup> и суммы Ван дер Ваальсовских радиусов атомов углерода (1,45 Å) и кислорода (1,22 Å)<sup>10</sup>. Валентные углы у ацильного углерода приравнены тетраэдрическим.

Все электростатические поправки принимались равными величинам соответствующих электростатических составляющих  $\Delta \lg k_{el}$  в значениях  $k_{OH}^0$ , взятым с обратным знаком. Корригированные значения констант скорости вычислялись согласно формуле:

$$\lg k_{corr} = \lg k^0 - \Delta \lg k_{el} \quad (I)$$

где  $\lg k^0$  — экстраполированное к нулевой концентрации электролита значение константы скорости,

$$\Delta \lg k_{el} = - \frac{3312 \cdot z_X \cdot z_Y}{2,3RT \epsilon l_{XY}},$$

$z_X$  и  $z_Y$  — заряды заместителя и реакционного центра в активированном состоянии,  $l_{XY}$  — расстояние (в Å) между ними,  $\epsilon$  — диэлектрическая постоянная среды (в воде при 49,5°C  $\epsilon = 69,9^{II}$ ).

Значения  $\lg k_{OH}^0$ ,  $\lg k_H$  и  $\Delta \lg k_{alk}$  для бензоатов с электронейтральными алкильными заместителями приведены в таблице I. В таблице 2 приведены значения  $\lg k_{OH}^0$ ,  $\Delta \lg k_{el}(OH)$ ,



$\lg k^{\circ}_{\text{H}}$ ,  $\Delta \lg k_{\text{el}}(\text{H})$  и  $\Delta \lg k_{\text{corr}} = (\lg k^{\circ}_{\text{OH}} - \Delta \lg k_{\text{el}}(\text{OH})) - (\lg k^{\circ}_{\text{H}} - \Delta \lg k_{\text{el}}(\text{H}))$  для бензоатов с ионными группами в алкильной части.

Аналогично могут быть вычислены значения  $\Delta \lg k'_{\text{Alk}}$ , пользуясь значениями констант скорости щелочного и кислотного <sup>16, 18-24</sup> гидролиза ацетатов в воде при 25°C. Для метиловых и этиловых эфиров ацилзамещенных карбоновых

Таблица I  
Величины  $\lg k_{\text{OH}}$ ,  $\lg k_{\text{H}}$  и  $\Delta \lg k_{\text{Alk}}$  для гидролиза бензоатов в воде при 49,5°C

Заместитель X в $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{X}$	$\lg k_{\text{OH}}$	$\lg k_{\text{H}}$	$\Delta \lg k_{\text{Alk}}$
$\text{CH}_3$	-0,54	-5,11	4,57
$\text{C}_2\text{H}_5$	-0,86	-5,15 <sup>a)</sup>	4,29
$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	-0,61	-5,27	4,66
$\text{CH}_2\text{Cl}$	0,71	-5,65 <sup>b)</sup>	6,36
$(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$	-0,37	-5,34	4,97
$(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$	-0,60	-5,31	4,71
$\text{C}_6\text{H}_5$	0,22	-5,21	5,43
$3\text{-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4$	0,15	-5,21 <sup>B)</sup>	5,36
$3\text{-Cl-C}_6\text{H}_4$	0,54	-5,21 <sup>B)</sup>	5,75
$3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	0,93	-5,21 <sup>B)</sup>	6,14
$4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$	1,02	-5,21	6,23

a) Оценена из  $\lg k_{\text{H}}$  для  $\text{X}=\text{CH}_3$  путем добавления к этой величине разности  $\lg k_{\text{H}}(\text{X}=\text{C}_2\text{H}_5) - \lg k_{\text{H}}(\text{X}=\text{CH}_3) = -0,04$  для кислотного гидролиза ацетатов при 50°C (данные из 53, 56).

b) Оценена, исходя из наличия (изостерной) линейности между величинами  $\lg k_{\text{H}}$  для бензоатов  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  (вода, 49,5°C) и сложных эфиров  $\text{XCH}_2\text{COOCH}_3$  (вода, 25°C) <sup>18, 21, 22</sup>, установленной для трех замести-

телей ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$  и  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2$ )  
 $\lg k_{\text{H}}(\text{бенз}) = (-2,74 \pm 0,01) + (0,59 \pm 0,01) \lg k_{\text{H}, \text{CH}_3\text{COOR}}$   
 $r = 0,998$ ,  $s = 0,02$ . Использовалось значение  
 $\lg k_{\text{H}}(\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{COOCH}_3) = -4,82^{22}$ .

- в) Приравнено  $\lg k_{\text{H}}$  для фенилбензоата, исходя из постоянства стерического эффекта для м- и п- замещенных фенилов и  $\rho \approx 0$  для кислотного гидролиза замещенных в фениле фенилбензоатов<sup>3</sup>.

кислот ( $\text{XCOOR}$ ) можно вычислить значения

$$\Delta \Delta \lg k_{\text{Ac}} = \lg \frac{k_{\text{OH}}(\text{X})}{k_{\text{OH}}(\text{CH}_3)} - \lg \frac{k_{\text{H}}(\text{X})}{k_{\text{H}}(\text{CH}_3)}$$

пользуясь величинами соответствующих констант скорости щелочного ( $k_{\text{OH}}$ ) 12, 14, 17, 25-49 и кислотного ( $k_{\text{H}}$ ) 14, 16, 21, 23, 26, 32, 33, 38, 47, 50-57 гидролиза в воде при 25°C.

Значения  $\Delta \Delta \lg k_{\text{Ac}}$  находятся в хорошей линейной корреляции от величин  $\sigma^{\text{Ac}}$  для заместителей X (то есть и от  $\Delta \Delta \lg k_{\text{Ac}}$  для неводных сред). Параметры этой корреляции приведены в таблице 3. Подчеркнем, что единой линейной корреляцией охватываются как насыщенные углеводородные, так и электроотрицательные заместители.

Как видно из рис. 1 и 2, аналогичное сопоставление величин  $\Delta \lg k_{\text{Alk}}$  и  $\sigma^*$  в случае алкилзамещенных сложных эфиров (ацетатов или бензоатов) приводит к не совсем аналогичному результату. В обоих случаях точки для насыщенных углеводородных заместителей группируются около одной, а точки для электроотрицательных заместителей около другой пря-

Таблица 2

Значения  $\lg k_{\text{OH}}^{\circ}$ ,  $\lg k_{\text{H}}^{\circ}$ ,  $\Delta \lg k_{\text{el(OH)}}$ ,  $\Delta \lg k_{\text{el(H)}}$ ,  $\Delta \lg k_{\text{corr}}$   
и  $l_{\text{XY}}'$  для щелочного и кислотного гидролиза соответствующих  
бензоатов

Заместитель X в $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOX}$	$\lg k_{\text{OH}}^{\circ}$	$l_{\text{XY}}'$ (Å)	$\Delta \lg k_{\text{el(OH)}}$	$\lg k_{\text{H}}^{\circ}$	$l_{\text{XY}}'$ (Å)	$\Delta \lg k_{\text{el(H)}}$	$\Delta \lg k_{\text{corr}}$
$\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$	2,05	2,40	1,34	-5,61	5,0	-0,64	5,68
$(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$	0,54	3,80	0,84	-5,59	6,3	-0,51	4,78
$3\text{-N}(\text{CH}_3)_3^+\text{C}_6\text{H}_4$	1,12	5,00	0,64	-	-	-	5,68 <sup>a)</sup>
$4\text{-N}(\text{CH}_3)_3^+\text{C}_6\text{H}_4$	1,09	5,80	0,55	-	-	-	6,29 <sup>a)</sup>
$3\text{-O}^-\text{C}_6\text{H}_4$	-0,51	4,92	-0,65	-	-	-	5,39 <sup>a)</sup>
$4\text{-O}^-\text{C}_6\text{H}_4$	-0,54	5,65	-0,57	-	-	-	5,24 <sup>a)</sup>

а) Эта величина получена исходя из допущения, что значение  $\lg k_{\text{H}}^{\circ \text{corr}}$   
для данного соединения равно экспериментальной величине  $\lg k_{\text{H}}^{\circ}$   
для фенилбензоата, (см. также примечание в) к таблице I).

мой\*. Параметры этих корреляций приведены в таблице 3.

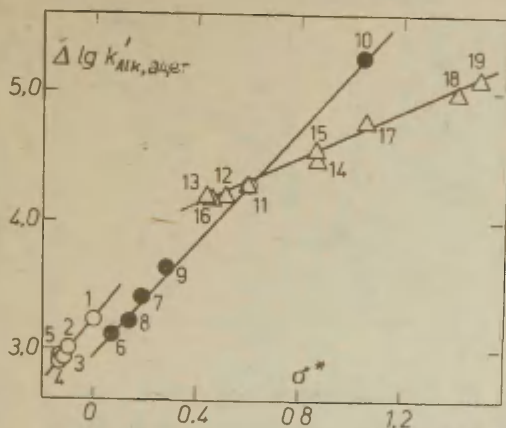


Рис. 1. Сопоставление величин  $\Delta \lg k'_{Alk}$  для гидролиза ацетатов при 25°C в воде с постоянными  $\sigma^*$ . Для замещенных фенилов  $\sigma^* = \sigma^o + 0,600$ .

1.  $CH_3$ , 2.  $C_2H_5$ , 3.  $C_3H_7$ , 4.  $C_4H_9$ , 5.  $CH_2CH(CH_3)_2$ ,  
 6.  $(CH_2)_3OCH_3$ , 7.  $(CH_2)_2OCH_3$ , 8.  $(CH_2)_3Cl$ , 9.  $(CH_2)_2Cl$ ,  
 10.  $CH_2Cl$ , 11.  $C_6H_5$ , 12. 3- $CH_3C_6H_4$ , 13. 4- $CH_3C_6H_4$ ,  
 14. 4- $ClC_6H_4$ , 15. 4- $BrC_6H_4$ , 16. 4- $OCH_3C_6H_4$ , 17. 4- $COCH_3C_6H_4$ ,  
 18. 3- $NO_2C_6H_4$ , 19. 4- $NO_2C_6H_4$ .

\* В случае как ацетатов, так и бензоатов точки для замещенных фенилов группируются около отдельной прямой, если принять для них  $\sigma^* = \sigma^o + 0,600$ <sup>58</sup>. Наклоны этих прямых равны  $0,892 \pm 0,040$ ,  $r = 0,9932$ ,  $s = 0,045$  (рис. 1) и  $0,856 \pm 0,025$ ,  $r = 0,9988$ ,  $s = 0,023$  (рис. 2), соответственно.

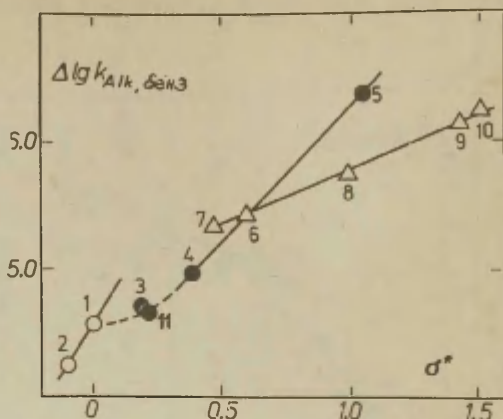


Рис. 2. Сопоставление величин  $\Delta \lg k_{alk}$  для гидролиза бензоатов с постоянными  $\sigma^*$ . Для замещенных фенилов  $\sigma^* = \sigma^o + 0,600^{58}$ .

1.  $\text{CH}_3$ , 2.  $\text{C}_2\text{H}_5$ , 3.  $(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$ , 4.  $(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$ ,
5.  $\text{CH}_2\text{Cl}$ , 6.  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 7.  $3\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ , 8.  $3\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ,
9.  $3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ , 10.  $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ , 11.  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ .

Отметим особо, что в случае бензоатов при корреляции данных для электроотрицательных заместителей (серия 2б) учитывались только точки для заместителей  $\text{X} = \text{CH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$  и  $(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$ . Дополнительное включение точек для  $\text{X} = (\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$  и  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  мало сказывается на корреляционных параметрах (серия 2 в). Тем не менее этого не следует делать, поскольку, исходя из рис. 2, точки для этих заместителей лежат, скорее всего, на намечающемся переходном криволинейном участке зависимости  $\Delta \lg k_{alk}$  от  $\sigma^*$  (на рис. 2 обозначен пунктиром), соединяющей прямые для двух типов заместителей.

Наличие описанных зависимостей позволяет сделать следующие выводы:



Таблица 3

Результаты корреляции величин  $\Delta \lg k_{\text{Alk}}$  ( $\Delta \Delta \lg k_{\text{Ac}}$ ) с величинами  $\rho^*$ .

$r$ ,  $s$  и  $n$  — корреляционный коэффициент, среднее квадратичное отклонение и число соединений, охваченных корреляцией, соответственно.

№	Коррелируемая величина	Тип заместителей	Отрезок ординаты	$\rho^*$	$r$	$s$	$n$
1	$\Delta \Delta \lg k_{\text{Ac}}$ XCOOR R=Me, Et	а) насыщенные углеводородные	0,06±0,06	1,90±0,37	0,9035	0,086	9
		б) электроотрицательные	-0,01±0,02	2,21±0,15	0,9645	0,376	17
		в) все	0,06±0,08	2,16±0,09	0,9813	0,311	26
2	$\Delta \lg k_{\text{Alk}}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	а) насыщенные углеводородные	4,57	3,24	—	—	2
		б) электроотрицательные*	4,18±0,01	2,08±0,01	0,9999	0,001	3
		в) —	4,26±0,05	1,98±0,09	0,9973	0,059	5
3	$\Delta \lg k'_{\text{Alk}}$ $\text{CH}_3\text{COOH}$	а) насыщенные углеводородные	3,23±0,02	2,45±0,17	0,9928	0,019	5
		б) электроотрицательные	2,94±0,05	2,20±0,09	0,9963	0,076	6

\* — исключены точки для  $\text{X}=(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$  и  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$

а) Значения  $\Delta \lg k_{Ac}$  в воде при 25°C эквивалентны аналогичным величинам для неводных сред, использованных при построении  $\sigma^*$ -шкалы индукционных постоянных заместителей.

б) Индукционное влияние электроотрицательных заместителей в алкильной части сложного эфира на величину  $\lg k_{OH}/k_H$ , практически равно таковому для тех же заместителей в ацильной части молекулы сложного эфира ( $\rho_{Alk}^* = \rho_{Ac}^*$ ).

в) Механизм влияния на величины  $\lg k_{OH}/k_H$  насыщенных углеводородных заместителей в алкильной части качественно отличается от механизма их влияния в ацильной части. При этом не исключено, что корреляция для серии За имеет чисто формальный характер.

Имея в виду сказанное, представляет интерес сделать попытку построения шкалы индукционных постоянных заместителей, основываясь только на значениях  $\Delta \lg k_{Alk}$  в воде при 49,5(50)°C, для бензоатов типа  $C_6H_5COO(CH_2)_nX$  с разными значениями  $n$  и  $X=Cl, C_6H_5, N(CH_3)_3^+$  и  $CH_3$ . Полученные таким путем результаты можно затем сопоставить с известными величинами  $\sigma^*$ .

Если соблюдается постоянство фактора индукционной проводимости  $z_c^*$  через атом углерода, должна наблюдаться линейная зависимость<sup>59</sup>:

$$\Delta \lg k_{Alk(n+1)} = \text{const} + z_c^* \Delta \lg k_{Alk(n)} \quad (3)$$

Как видно из рис. 3, такая линейность действительно имеет место ( $\text{const} = 2,56 \pm 0,19$ ,  $z_c^* = 0,384 \pm 0,035$ ,  $r = 0,9920$ ,  $s = 0,044$ ), причем охватываются точки для всех четырех указанных заместителей. Если вместо величин  $\Delta \lg k_{corr}$  использовать для заместителей  $N(CH_3)_3^+$  ( $CH_2$ )<sub>n</sub> - величины  $\Delta \lg k^0 = \lg k_{OH}^0 - \lg k_H^0$ , полученные без учета электростатической составляющей, то точка для  $N(CH_3)_3^+$  сильно отклоняется от прямой на рис. 3. Нам кажется, что это обстоятельство служит дополнительным подтверждением правомерности введения электростатических поправок, в соответ-

ствии с принципами, изложенными в<sup>7</sup>.

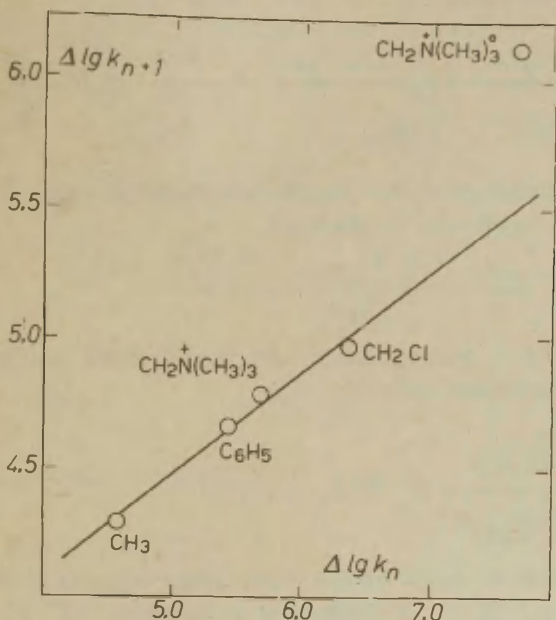


Рис. 3. Зависимость  $\Delta \lg k_{\text{Alk}(n+1)}$  от  $\Delta \lg k_{\text{Alk}(n)}$  для гидролиза бензоатов в воде при  $50^\circ\text{C}$ .

При условии соблюдения зависимости (3) отпадает необходимость произвольного введения стандартного заместителя, поскольку в качестве стандартного значения  $\Delta \lg k_{\text{Alk}}^\circ$  должна приниматься величина  $\Delta \lg k_{\text{Alk}}$ , соответствующая точке, в которой значения абсциссы и ординаты прямой (3) равны друг другу

$$\Delta \lg k_{\text{Alk}(n+1)} = \Delta \lg k_{\text{Alk}(n)} = 4,15 \pm 0,04 \quad (4)$$

Для приведения значений индукционных постоянных, независимым образом вычисляемых из величин  $\Delta \lg k_{\text{Alk}}$ , в единый масштаб со значениями  $\sigma^*$  по Тафту<sup>5</sup>, примем следующее условие стандартизации:

$$\frac{\Delta \lg k_{\text{Alk}}(\text{CH}_2\text{Cl}) - \Delta \lg k_{\text{Alk}}(\text{C}_6\text{H}_5)}{\sigma_{\text{CH}_2\text{Cl}}^* - \sigma_{\text{C}_6\text{H}_5}^*} = \frac{0,837}{0,405} = 2,07 = \rho_{\text{Alk}}^* \quad (5)$$

Независимые значения индукционных постоянных  $\sigma^*$  могут быть теперь вычислены по формуле

$$\sigma_X^* = \frac{\Delta \lg k_{\text{Alk}}(X) - 4,15}{2,07} \quad (6)$$

Если нужно, можно осуществить их пересчет с использованием приведенного значения  $Z_c^*$ :

$$\frac{\sigma_{(\text{CH}_2)_n}^*}{\sigma_{(\text{CH}_2)_m}^*} = Z_c^{*(m-n)} = 0,384^{(m-n)} \quad (7)$$

В таблице 4, вычисленные нами таким образом величины  $\sigma^*$  сопоставлены с оригинальными значениями  $\sigma^*$  по Тафту<sup>5</sup>. Там же приведены значения  $\sigma^*$  для заряженных заместителей и рассчитанные согласно (7) величины  $\sigma^*$  для H, Cl, OCH<sub>3</sub> и N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>.

Из приведенных в таблице 4 данных могут быть сделаны следующие выводы:

а) Значения  $\sigma^*$ , вычисленные согласно (6) для электронейтральных электроотрицательных заместителей, в пределах возможных погрешностей полностью эквивалентны величинам  $\sigma^*$ , приведенным Тафтом<sup>5</sup> или вычисленным из  $pK_a$  соответствующих карбоновых кислот.

б) Значения индукционных постоянных для алифатических углеводородных заместителей (CH<sub>3</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), вычисленные согласно (6), образуют единую шкалу с индукционными постоянными для электроотрицательных заместителей с одним и тем же зна-

Таблица 4

Величины  $\sigma_{\text{эксп}}^*$  вычисленные по уравнению (6),  
 величины  $\sigma_{\text{расч}}^*$ , полученные из  $\sigma_{\text{эксп}}^*$  с  
 помощью уравнения (7) и Тафтовские величины  
 $\sigma^*$ , взяты из<sup>5</sup>.

Заместитель X	$\sigma_{\text{эксп}}^*$	$\sigma_{\text{расч}}^*$	$\sigma_{\text{Тафта}}^*$
CH <sub>3</sub>	0,205	—	0,00
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0,067	—	-0,100
H	—	0,535	0,490
(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	0,270	—	—
CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	—	0,703	0,52 0,65 <sup>a)</sup>
OCH <sub>3</sub>	—	1,83	—
CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0,246	—	0,215
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0,620	—	0,600
(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cl	0,393	—	0,385
CH <sub>2</sub> Cl	1,07	—	1,05
Cl	—	2,79	—
(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0,304	—	—
CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0,740	—	1,90 <sup>b)</sup>
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	—	1,93	—

а) Эта величина  $\sigma_{60}^*$  вычислена исходя из pK<sub>a</sub> метокси-уксусной кислоты

б) Эта величина включает также электростатическую составляющую и не может претендовать на роль постоянного заместителя, не зависящего от реакционной серии.



чением  $z_c^* = 0,384$ . В то же время эти величины резко отличаются от значений  $\sigma^*$ , определенных Тафтом исходя из величин  $\Delta \lg k_{Ac}^5$ .

в) Величина  $\Delta \lg k_{Alk}^0 = 4,15 \pm 0,04$  соответствует бесконечно длинной полиметиленовой цепочке в качестве стандартного заместителя.

г) Значение  $\sigma_H^* = 0,535$ , вычисленное согласно (7) из  $\sigma_{CH_3}^*$ , практически совпадает со значением  $\sigma_H^* = 0,490$  по Тафту<sup>35</sup>. Это значит, что  $\sigma^*$  для водорода находится в единой шкале с величинами  $\sigma^*$  для электроотрицательных заместителей, а не с Тафтовскими величинами  $\sigma^*$  для насыщенных углеводородных заместителей, как это принималось в<sup>59</sup>. Вообще становится сомнительным, насколько правомочно связывать Тафтовские  $\sigma^*$  для последних с их индукционным влиянием.

д) Величина  $\sigma^*$  для заряженного заместителя  $N(CH_3)_3^+$ , вычисленная с предварительным учетом электростатической поправки по<sup>7</sup>, находится в единой шкале с величинами  $\sigma^*$  для незаряженных заместителей.

Известно, что индукционная проводимость алициклических и ароматических систем зависит от реакционной серии и часто существенно превышает значение, вычисленное исходя из соответствующих данных ( $\rho^*$  и  $z_c^*$ ) для алифатических заместителей<sup>61, 62</sup>. Наглядно это обстоятельство выражается в неравенстве  $\rho^* \neq \rho^0$  для одной и той же реакционной серии. В данном случае  $\rho_{Alk}^0 = 0,856 \pm 0,025$  (вода, 50°C)<sup>1</sup>, что намного меньше значения  $\rho^* = 2,07$ , приведенного выше. В этой связи представляет особый интерес сопоставить индукционное влияние мета- и пара-заместителей с величинами, вычисленными исходя из приведенного значения  $z_c^* = 0,384 \pm 0,035$ . Величину  $\rho_m^*$  можно оценить, откладывая  $\lg k_{OH(m-x)}$  от  $\sigma_x^*$  и проводя прямую через точку для  $X=H$  так, что точки для  $+R$  и  $-R$  заместителей оказываются по разные стороны этой прямой<sup>63</sup>. В данном случае приходится пользоваться точками лишь для  $H$ ,  $m-Cl$  и  $m-NO_2$ . Примечательно, что прямая с вычисленным наклоном  $\rho_m^* = 2,07(0,384^3 +$

+ 0,384<sup>5</sup>) = 0,136 проходит между точками для *m*-Cl и *m*-NO<sub>2</sub>, причем ближе к первой из них, в соответствии с малым резонансным эффектом Cl (см. рис. 4). Это дает основание допустить, что в данной реакционной серии индукционная про-

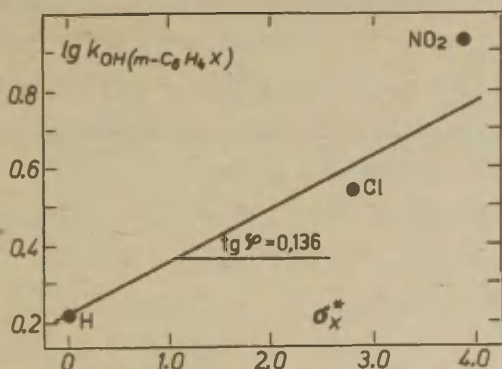


Рис. 4. Зависимость  $\lg k_{\text{OH}(m-X)}$  от  $\sigma_X^*$

видимость *m*- и *p*-фениленовых систем обусловлена только передачей индукционного влияния от атома к атому, в соответствии с величиной  $Z_C^* = 0,384$ , определенной из данных для алифатических заместителей.

Вычисленное значение  $\rho_p^* = 2,07 \cdot 2 \cdot 0,384^4 = 0,0900$ .

В таблице 5 приведены значения разностей:

$$\Delta \lg k_{\text{OH}(m,p-X)}^R = \lg \frac{k_{\text{OH}(m,p-XC_6H_4)}}{k_{\text{OH}(C_6H_5)}} - \rho_{m,p}^* \sigma_X^* \quad (8)$$

Если указанное допущение об индукционной проводимости фениленовых систем верно, то эти разности должны равняться той доле индукционного влияния соответствующих замещенных фенилов, которая обусловлена резонансом между заместителем X и фенильным ядром<sup>63</sup>. Принимая, что  $\Delta \lg k_{\text{OH}(m-X)}^R =$

Таблица 5

Величины общего полярного эффекта заместителя в фениле ( $\Delta \lg k_{\text{OH}}^R$ ) и соответствующих индукционной ( $\rho_{\text{m,p}}^*$ ,  $\sigma^*$ ) и резонансной ( $\Delta \Delta \lg k_{\text{OH(m,p-x)}}^R$ ) составляющих для реакции щелочного гидролиза арилбензоатов. Данные для заряженных заместителей получены с учетом электростатической составляющей

Заместитель X в $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$	$\Delta \lg k_{\text{OH}}^R$ $\text{H}_2\text{O}$ , 50°C	$\rho_{\text{m,p}}^*$ , $\sigma^*$	$\Delta \Delta \lg k_{\text{OH(m,p-x)}}^R$	$f(\delta_{\text{p-x}}^{P19})$
4-NO <sub>2</sub>	0,79	0,33	0,46	-10,9
3-NO <sub>2</sub>	0,71	0,49	0,22	-5,45
H	0	0	0	0
3-Cl	0,32	0,38	-0,06	1,36
3-NH <sub>2</sub>	-0,09	0,07	-0,16	6,86
4-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0,31	0,17	0,14	-
3-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0,25	0,26	-0,01	-
4-O <sup>-</sup>	-0,19	0,00	-0,19	19,4
3-O <sup>-</sup>	-0,08	0,00	-0,08	9,7

$$= 0,50 \Delta \Delta \lg k_{\text{OH(p-x)}}^R \quad 63$$

и рассматривая в качестве меры резонансного эффекта заместителей химические сдвиги  $\delta_{\text{p-x}}^{P19}$  соответствующих p-XC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>P<sup>19</sup> из работы <sup>64</sup> (см. <sup>65</sup>) следует ожидать следующей пропорциональной зависимости:

$$\Delta \Delta \lg k_{\text{OH(m,p-x)}}^R = \text{const}_1 + \text{const}_2 \cdot f(\delta_{\text{p-x}}^{P19}) \quad (9)$$

где  $f(\delta_{p-X}^{F^{19}}) = \delta_{p-X}^{F^{19}}$  в случае  $p-X$  и  $f(\delta_{p-X}^{F^{19}}) = 0,50 \delta_{p-X}^{F^{19}}$  в случае  $m-X$ . Такая зависимость действительно имеет место (см. рис. 5):  $\Delta \Delta \lg k_{OH(m,p-X)}^R = -(0,0007 \pm 0,004) + (0,0419 \pm 0,0007) f(\delta_{p-X}^{F^{19}})$ ,  $r = 0,9998$   $s = 0,007$ ,  $n=4$ .

Точка для  $m-NH_2$  несколько отклоняется от линии регрессии и не учитывалась при вычислении приведенных корреляционных параметров. Является ли это отклонение следствием неподчинения ярко-выраженных  $+R$ -заместителей зависимости (9) для  $-R$ -заместителей, или оно случайно, можно судить лишь после получения дополнительных данных (например, для  $p-NH_2$  или  $p-N(CH_3)_2$  групп). Такая несогласованность между резонансными влияниями  $-R$  и  $+R$ -заместителей не совсем исключена, на что указывает ничтожный резонансный эффект  $p-O^-$ -группы (см. ниже).

Как видно из таблицы 5, значение  $\Delta \Delta \lg k_{OH}^R$  для  $m-N(CH_3)_3^+$ -группы практически равно нулю, а для  $p-N(CH_3)_3^+$ , если и отлично от нуля ( $+0,14$ ), то представляет все же незначительную величину. Это подтверждает справедливость точки зрения, что заместители  $-N(CH_3)_3^+$  и  $NH_3^+$  обладают незначительным резонансным эффектом<sup>66</sup>. Существенно положительная величина  $\phi_R = 0,28$  для  $N(CH_3)_3^+$ , предложенная одним из авторов этой работы<sup>63</sup>, получена в результате процедуры, не учитывающей электростатической поправки. Поэтому указанное значение резонансной постоянной явно завышено и включает существенный вклад электростатической составляющей. Приве-

денная в таблице 5 величина  $\Delta \lg k_{\text{OH}(\text{p-N}(\text{CH}_3)_3^+)}^{\text{R}}$  соот-  
ветствует значению  $\sigma_{\text{R}} = 0,12$ .

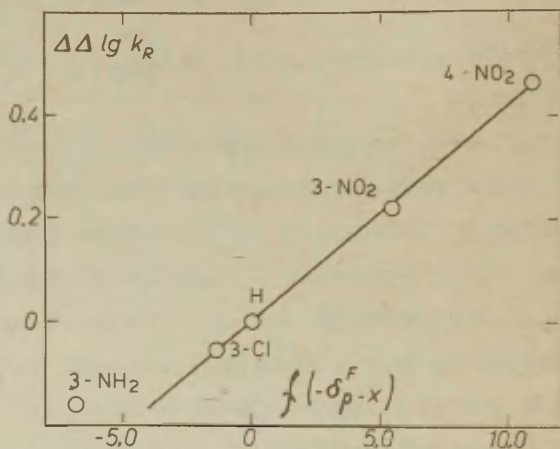


Рис. 5. Зависимость  $\Delta \lg k_{\text{OH}(\text{m,p-X})}^{\text{R}}$  от  $f(\sigma_{\text{p-X}}^{\text{F}})$ .

Соблюдение корреляции (9) подтверждает, что в рассматриваемой реакционной серии индукционные проводимости м- и п-фениленовых фрагментов действительно определяются значением  $Z_{\text{с}}^*$ , вычисленным из данных для алифатических заместителей.

Учитывая все приведенные результаты, можно отметить, что значения  $\Delta \lg k_{\text{AJK}}$  для бензоатов, по-видимому, идеально подчиняются закономерностям индукционного влияния заместителей, рассматриваемого в качестве формального типа взаимодействия, передаваемого от атома к атому<sup>59</sup>. Насколько нам известно, это первый пример, когда такой единой закономерности подчиняются как насыщенные углеводородные так и электроотрицательные заместители, а также замещенные фенилы и заряженные заместители, если в случае последних предварительно учтена электростатическая поправка. Одновременно



это служит подтверждением правомочности методики введения этой поправки, предложенной в<sup>7</sup>.

Что касается данных для заместителей 4-О<sup>-</sup> и 3-О<sup>-</sup>, то они не могут быть пока вполне однозначно интерпретированы. Во-первых, остаются сомнения относительно надежности соответствующих экстраполированных значений  $k^O$  (см<sup>I</sup>). Далее, как видно из приведенных в таблице 5 данных,  $|\Delta \lg k_{OH}|$  для 4-О<sup>-</sup> приблизительно в два раза больше, чем для 3-О<sup>-</sup>. Принимая, что  $\Delta \Delta \lg k_{OH(p-x)}^R = 0,5 \Delta \Delta \lg k_{OH(p-x)}^R$ , из этих значений с неизбежностью следует  $\sigma_{(O^-)}^* \cong 0$ .

Резонансное влияние также существенно меньше, чем это следует из соответствующей величины  $\delta_{p-x}^{F^{19}}$ . Или, другими словами, влияние заместителя -О<sup>-</sup> как из m- так и из p-положения сводится, в основном, к электростатическому эффекту (-0,65 и -0,57 соответственно).

#### Л и т е р а т у р а.

1. Т.О.Пюсса, В.М.Нуммерт (Маремяз), В.А.Пальм, Реакц. способн.орг.соедин., 9, № 3(33), 697 (1972).
2. Т.О.Пюсса, В.М.Нуммерт (Маремяз), В.А.Пальм, Реакц. способн.орг.соедин., 9, № 3(33), 871 (1972).
3. Т.О.Пюсса, В.А.Пальм, Реакц.способн.орг.соедин., 9, № 4(34), 1209 (1972).
4. С.К.Ingold, J.Chem.Soc., 1930, 1032.
5. R.W.Taft, Chapter 13 in "Steric Effects in Organic Chemistry", J. Wiley and Sons Inc., New York, 1956.
6. R.W.Taft, J.Amer.Chem. Soc., 75, 4231 (1953).
7. В.А.Пальм, В.М.Нуммерт, Т.О.Пюсса, М.М.Карелсон, И.А.Коппель, Реакц.способн.орг.соедин., 10, № 1(35), 223 (1973).
8. "Справочник химика", т.1., Госхимиздат., Л.-М., 1963.
9. Т.И.Темникова, "Курс теоретических основ органической химии", Госхимиздат, 1962, стр. 191.
10. В.В.Owen, R.C.Miller, С.Е.Milner, Н.Л.Cogan, J. Phys. Chem., 65, 2065 (1961).
11. E.Euranto, A.Alhoniemi, Acta. Chem. scand., 26, 855 (1972).

12. E.J.Salmi, E.Leino, Suomen Kem., 17B, 19(1944).
13. H.Sadek, F.Y.Khalil, Z. Phys. Chem. (BRD), 61, 63 (1968).
14. E.Tommila, S.Hietala, J. Nyrkio, Suomen Kem., 28 B, 143 (1955).
15. Б.И.Истомин, В.М.Нуммерт, В.А.Пальм, в печати.
16. B.Van Dijken, Rec.Trav. Chim., 14, 106 (1895).
17. E.J.Salmi, R.Leimu, Suomen Kem., 20B, 43 (1947).
18. M.H.Palomaa, Ann. Acad. Sci. Fennicae, A 4, N 2 (1913).
19. M.H.Palomaa, E.J.Salmi, J.I.Janson, T.Salo Chem. Ber., 68, 303 (1935).
20. R.C.Smith, H.A.Paterson, J. Chem. Soc., 1926, 940.
21. E.J.Salmi, Ann. Acad. Sci. Fennicae, A 48, N 4 (1937).
22. M.H.Palomaa, Chem. Ber., 75, 336 (1942).
23. E.J.Salmi, Chem. Ber., 72, 1767 (1939).
24. M.H.Palomaa, Ann.Acad. Sci. Fennicae, A5, N 4 (1915).
25. S.A.Shain, J.F.Kirsch, J.Amer. Chem.Soc., 90, 5848(1968).
26. M.H.Palomaa, Ann.Acad.Sci.Fennicae, A5, N 4 (1914).
27. R.Leimu, R.Korte, E.Laaksonen, Suomen Kem., 19B, 93 (1946).
28. J.Barthel, G.Bäder, Z.Phys. Chem., (BRD), 48, 114(1966).
29. J.E.Quinlan, E.S.Amis, J.Amer.Chem.Soc., 77, 4181 (1957).
30. S.Hiralal, J. Indian Chem. Soc., 17, 388 (1940).
31. P.Salomaa Suomen Kem., 37B, 86 (1964).
32. A.Skrabal, Monatsh. Chem., 38, 29(1917).
33. J.Vuori, J. Koskikallio, Suomen Kem., 42 B, 136 (1969).
34. A.Skrabal, A. Sperr, Monatsh. Chem., 38, 191(1917).
35. E.K.Euranto, A.L.Moisio, Suomen Kem., 37B, 92 (1964).
36. H.Goldschmidt, V.Scholz, Chem. Ber., 40, 624 (1907).
37. A.Skrabal, E.Singer, Monatsh. Chem., 41, 359 (1929).
38. L.Pekkarinen Ann. Acad. Sci. Fennicae, 62A, 8(1954).
39. E.L.Elier, H.Haubenstock, R.V.Acharya, J. Amer. Chem. Soc., 83, 2351 (1962).
40. M.L.Bender, M.S.Feng, J. Amer. Chem. Soc., 82, 6318(1960).

41. E. Tommila, S. Hietala, Acta Chem. scand. 8, 257 (1957).
42. E. Schjånberg, Z. Phys. Chem., 179A, 32 (1937).
43. A. Indelli, Trans. Faraday Soc., 59, 1827 (1963).
44. E. W. Dean, Amer. J. Sci. 35, 605 (1913).
45. И. В. Тальвик, Реакц. способн. орг. соедин., I, № I, 228 (1964).
46. J. Ashworth, B. A. W. Collier, Trans. Faraday Soc., 67, 1069 (1971).
47. W. A. Drushel, Amer. J. Sci., 39, 113 (1915).
48. J. Barthel, G. Bäder Z. Phys. Chem., (BRD) 48, 109 (1966).
49. A. Skrabal, F. Pfaff, H. Airolidi, Monatsh. Chem., 45, 141 (1924).
50. M. McKee, E. A. Moelwyn-Hughes, Trans. Faraday Soc., 48, 247 (1952).
51. A. Skrabal, M. Rückert, Monatsh. Chem. 50, 369 (1928).
52. H. J. Cleve, E. K. Euranto, Suomen Kem., 37B, 126 (1964).
53. E. Tommila, A. Hella, Ann. Acad. Sci. Fennicae, A53, (1954)
54. E. K. Euranto, Ann. Univ. Turkuensis, A1, 42 (1960).
55. W. A. Drushel, E. W. Dean, Amer. J. Sci., 35, 428 (1913).
56. W. A. Drushel, Amer. J. Sci., 33, 27 (1912).
57. И. В. Тальвик, В. А. Пальм, Реакц. способн. орг. соедин., I, № I, 108, (1964).
58. В. А. Пальм, "Основы количественной теории органических реакций", Изд. "Химия", Л., 1967, стр. 33.
59. В. А. Пальм, там же, стр. 95.
60. В. А. Пальм, там же, стр. 109.
61. В. А. Пальм, там же, стр. 137, 143.
62. В. А. Пальм, А. В. Туулметс, Реакц. способн. орг. соедин., I, № I, 44 (1964).
63. В. А. Пальм, ссылка 58, стр. 198.
64. R. W. Taft, E. Price, I. R. Fox, I. C. Lewis, K. K. Andersen, D. T. Davis, J. Amer. Chem. Soc., 85, 3146 (1963).
65. В. А. Пальм, ссылка 58, стр. 207.
66. C. C. Swain, E. C. Lupton, J. Amer. Chem. Soc., 20, 4328 (1968).

The Investigation of Kinetics of Hydrolysis of Benzoates. IV. Polar Effects of Substituents in Alkyl Part

V.A. Palm, T.O. Püssa, V.M. Nummert,  
I. V. Talvik

Chemistry Department, Tartu State University, Tartu, Estonian SSR

Received February 16, 1973.

S u m m a r y

Taft estimated the polar substituent constants  $\sigma^*$  for substituent X in the acyl part of carboxylic ester XCOOR molecule using differences.

$$\Delta\Delta \lg k_{Ac} = \lg \frac{k_{OH(X)}}{k_{OH(CH_3)}} - \lg \frac{k_{H(X)}}{k_{H(CH_3)}}$$

for several water-organic solvent systems ( $k_{OH}$  and  $k_H$  are the rate constants for alkaline and acidic hydrolysis, respectively).

In this paper the analogous treatment of hydrolysis rate data for esters with variable substituent X in alkyl part RCOOX is performed. Following denotation is used:

$$\Delta \lg k'_{Alk} = \lg \frac{k_{OH(X)}}{k_{H(X)}} \text{ for acetates and } \Delta \lg k_{Alk} = \lg \frac{k_{OH(X)}}{k_{H(X)}}$$

for benzoates  $C_6H_5COOX$ .

The plot of  $\Delta\Delta \lg k_{Ac}$  ( $R=CH_3$  or  $C_2H_5$ ;  $H_2O$ ,  $25^\circ C$ ) vs.  $\sigma^*$  is essentially linear. The points for all substituents fall on a single regression line. But for  $\Delta \lg k'_{Alk}$  (Fig. 1 in the Russian text) and  $\Delta \lg k_{Alk}$  (Fig. 2) the similar plots split into two separate straight lines, one for saturated hydrocarbonic substituents and the other for those uncharged electronegative ones (For correlation parameters see Table 3).

When for m- and p-substituted phenyls the values  $\sigma^* = \sigma + 0.600$  are used a third separate straight line is obtained whose slope is considerably lower than that for aliphatic electronegative substituents.

From the data in Table 3 it can be concluded that the common-scaling of aliphatic saturated hydrocarbonic and electronegative substituents (including  $C_6H_5$ ) fails when their inductive effects from the acyclic and alkylic parts of ester molecules are compared. Similarly, absence of common-scaling between aliphatic electronegative groups and m- and p-substituted phenyls is observed.

The data available for benzoate series  $C_6H_5COO(CH_2)_nX$  ( $X = CH_3, C_6H_5, Cl$  and  $N(CH_3)_3^+$ ,  $n=0,1$  or  $2$ , see Tables 1 and 2) enable one to test Eq.(3) which represents the inductive effect attenuation law. For charged substituent  $N(CH_3)_3^+$  both  $lg k_{OH}$  and  $lg k_H$  were corrected subtracting the electrostatic term from the  $lg k^0$  value (see Eq. 1) ( $k^0$  is the rate constant at infinite dilution), as pointed out elsewhere<sup>7</sup> (for the model of the activated state of the acidic hydrolysis see the Russian text of this paper).

It is notable that Eq.(3) holds for substituents mentioned (see Fig. 3), if for  $N(CH_3)_3^+$  - derivatives the electrostatic corrections are made use of. The attenuation factor  $Z_C^* = 0.384 \pm 0.035$ .

The relationship represented by Eq.(3) excludes the arbitrary choice of the reference substituent and the standard value of  $\Delta lg k_{Alk}^0 = 4.15 \pm 0.04$  has to be defined by Eq.(4). This value does not coincide with the  $\Delta lg k_{Alk}$  value for  $CH_3$ -substituted benzoate but corresponds to the  $\Delta lg k_{Alk}$  value for the infinitively long polymethylene chain.

Now the  $\sigma^*$  values can be independently evaluated for substituents studied making use of Eqs.(5), (6) and (7). The common-scaling with Taft's  $\sigma^*$  values is granted by Eq.(5). The results are listed in Table 4. The comparison of this data with Taft's  $\sigma^*$  - values leads us to the following conclusions:



- a) For uncharged electronegative substituents the two sets of  $\sigma^{\#}$ -constants are equivalent;
- b) For  $\text{CH}_3$  and  $\text{C}_2\text{H}_5$  the  $\sigma^{\#}$ -constants based on  $\Delta \lg k_{\text{Alk}}$  values differ markedly from Taft's numbers;
- c) The  $\sigma^{\#}_{\text{H}}$ -value calculated by Eq.(7) from the  $\sigma^{\#}_{\text{CH}_3}$  value is practically equal to the corresponding Taft's value;
- d) The  $\sigma^{\#}_{\text{N}(\text{CH}_3)_3}$  - value, calculated by Eq.(7) from  $\sigma^{\#}_{\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3}$  is considerably smaller than corresponding  $\sigma^{\#}$  estimated in literature without subtracting the electrostatic correction.

So it can be stated that the inductive influences of electronegative substituents and hydrogen from the acyclic and alkylic parts of esters are identical in nature and even in magnitude since the  $\rho^{\#}$  values are equal to one another (compare series 1  $\sigma$ ), 2  $\sigma$ ) and 3  $\sigma$ ) from Table 3).

Saturated hydrocarbonic and H substituents in the alkylic part behave like electronegative substituents, which means that in both cases the  $z^{\#}_{\text{C}}$ -values for electronegative substituents are applicable. But when saturated hydrocarbon groups are situated in the acyclic part they do not belong any more to one and the same series of electronegative substituents, because of the different  $z^{\#}_{\text{C}}$  values (0.20 and 0.36, respectively).

If  $\lg k_{\text{OH}}$  for unsubstituted, 3-Cl and 3- $\text{NO}_2$  phenylbenzoates are plotted vs  $\sigma^{\#}$  and the straight line of the slope of  $0.136 = \rho^{\#}_{\text{meta}} = z^{\#}_{\text{meta}} \cdot \rho^{\#}_{\text{Alk}}$  ( $z^{\#}_{\text{meta}} = (z^{\#}_{\text{C}})^3 + (z^{\#}_{\text{C}})^5 = 0.384^3 + 0.384^5 = 0.136$ ;  $\rho^{\#}_{\text{Alk}} = 2.07$ ) is drawn through the point for unsubstituted phenyl it passes between the points for 3-Cl and 3- $\text{NO}_2$  groups (see Fig. 4).

It lets us consider that in this reaction series the inductive transmission factor is caused by the attenuation along the carbon chain only, and the polar effect transmitted through space<sup>62</sup> (inside of cycle) is negligible.

Therefore the product  $\rho_{m,p}^* \cdot \sigma_X^*$  where  $\rho_{m,p}^*$  is calculated using the  $Z_c^*$  value cited above, can be taken as equal to the inductive part of the total polar effect of a substituent in the m- or p-position at the phenyl cycle. Now the resonance contribution denoted by  $\Delta \lg k_{OH(m, p-x)}^R$ , can be evaluated making use of Eq.(8). The resonance terms (listed in Table 5) are linearly related to the corresponding  $F^{19}$  chemical shifts,  $\delta_{p-x}^{F^{19}}$ , for para-substituted fluorobenzenes (at least for the -M substituents), assuming that for meta-substituents the values  $0.5 \delta_{p-x}^{F^{19}}$  are used (see Reference 65). About the behaviour of +M substituents no definite conclusion can be drawn from data available.

Using for  $N(CH_3)_3^+$  - substituent the  $\Delta \lg k_{corr}$  values (electrostatic correction applied) the respective resonance term appears to be comparably low (0.14) for p-position and zero for m-position. The data from Table 5 for the  $O^-$  substituent lead us to the conclusion that  $\sigma_{(O^-)}^* = 0$  and the respective resonance terms are markedly less than they could be deduced from the corresponding  $\delta_{p-x}^{F^{19}}$  value.

## СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРЕВРАЩЕНИЯ АМИДОВ И ЭФИРОВ

## IV. Кинетика и механизм гидролиза п-толуолсульфо-п-толуидида в разбавленной серной кислоте.

Е.Д.Беляев, Л.И.Котляр

Сибирский технологический институт

г. Красноярск

Поступило 20 февраля 1973 г.

Изучена кинетика реакции кислотного гидролиза п-толуолсульфо-п-толуидида в серной кислоте концентрации 15 + 40% при температуре 150°C. Определено значение  $pK_a = -6,62$  указанного сульфонида при 25°C, ионизация хорошо описывается функцией кислотности Гаммета. Показано, что в изученном диапазоне кислотностей реакция кислотного гидролиза п-толуолсульфо-п-толуидида протекает по механизму А-2 с участием одной молекулы воды в лимитирующей стадии.

До последнего времени считалось [1], что в разбавленных кислотах тозилаты не гидролизуются, однако проведенное нами исследование на примере п-толуолсульфо-п-толуидида показало, что и в разбавленных кислотах имеет место процесс гидролиза. Так как скорость реакции очень мала, изучение кинетики кислотного гидролиза сульфонида в серной кислоте концентрации 15 + 40% проводилось при температуре 150°C в ампулах методом отбора проб (см. экспериментальную часть). Данные по кинетике п-толуолсульфо-п-толуидида в серной кислоте приведены в табл. I.

Для установления механизма реакции мы решили воспользоваться критерием Баннета [2], согласно которому, в случае участия воды в лимитирующей стадии, должна соблюдаться линейная зависимость между величинами  $\lg K_a + H_0$  и

$\lg a_{H_2O}$ , где

$K_a$  — эффективная константа скорости гидролиза

$H_0$  — функция кислотности Гаммета

$a_{H_2O}$  — активность воды в серной кислоте.

Угловой коэффициент такой зависимости равен числу молекул воды, участвующих в лимитирующей стадии. Использование критерия Баниета для анализа механизма реакции кислотного гидролиза возможно лишь при следующих условиях:

1. Ионизация основания должна описываться функцией кислотности Гаммета, т.е.  $dgI/dH_0 = 1$ .

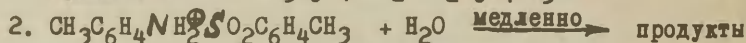
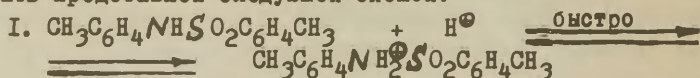
2. Степень ионизации должна быть мала, т.е.  $H_0 \gg pK_a$ .

Для того, чтобы выяснить применимы ли данные условия к нашему случаю, нами была определена величина  $pK_a$  п-толуолсульфо-п-толуидида в серной кислоте при  $25^\circ C$ . Как видно из рис. 1, ионизация данного основания хорошо описывается функцией кислотности Гаммета ( $dgI/dH_0 = 0,97 \pm 0,075$ ,  $\chi = 0,987$ ). Величина  $pK_a = 6,62 \pm 0,05$ , откуда следует, что в изученных условиях ионизация практически отсутствует.

Тот факт, что ионизация сульфамида хорошо описывается функцией кислотности Гаммета  $H_0$ , говорит о том, что амиды подобного строения протонируются по атому кислорода. К аналогичному выводу приходят авторы [3], изучавшие протонизацию бензолсульфамидов.

Таким образом, для анализа механизма кислотного гидролиза п-толуолсульфо-п-толуидида в серной кислоте концентрации 15 + 40% может быть использован критерий Баниета. На рис. 2 показана зависимость  $lgK_a + H_0$  от  $lg a_{H_2O}$ . Как видно из этой зависимости, линейность действительно имеет место ( $\chi = 0,997$ ,  $\rho = 1,0$ ), а угловой коэффициент полученной прямой равен единице. Следовательно в лимитирующей стадии реакции гидролиза участвует одна молекула воды.

Процесс кислотного гидролиза указанного сульфамида в изученном диапазоне концентраций оверирй кислоты может быть представлен следующей схемой:



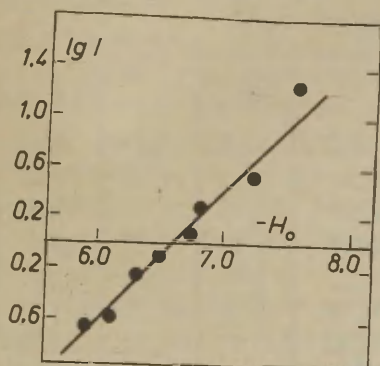


Рис. I

Зависимость  $\lg I$  от  $H_0$  п-толуолоульфо-п-толунида в серной кислоте при  $25^\circ\text{C}$ .  $r = 0,987$ ,  $\rho = 0,97 \pm 0,075$

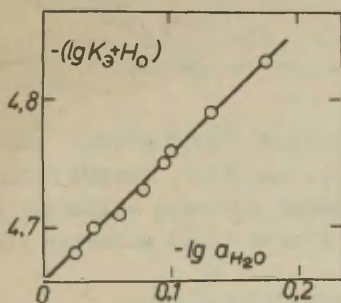


Рис. 2

Зависимость  $\lg K_3 + H_0$  от  $\lg a_{H_2O}$  п-толуолоульфо-п-толунида в серной кислоте при  $150^\circ\text{C}$ .  $r = 0,997$ ,  $\rho = 1,00$ .



Таблица I.

Значения эффективной константы скорости гидролиза  
п-толуенсульфо-п-толуидида в серной кислоте при  
температуре 150°C

№ п/п	$\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_4$ % масс.	$K_3 \cdot 10^4$ сек <sup>-1</sup>	$\lg K_3$	$\text{H}_0$ <sup>х)</sup>	$\lg a_{\text{H}_2\text{O}}$ <sup>xx)</sup>	$\lg K_3 + \text{H}_0$
1	15,7	$0,72 \pm 0,02$	-4,14	-0,54	-0,026	-4,68
2	20,0	$1,10 \pm 0,02$	-3,96	-0,74	-0,040	-4,70
3	25,5	$2,04 \pm 0,04$	-3,69	-1,02	-0,060	-4,71
4	29,1	$3,09 \pm 0,07$	-3,51	-1,22	-0,079	-4,73
5	31,4	$3,98 \pm 0,09$	-3,40	-1,35	-0,095	-4,75
6	32,2	$4,68 \pm 0,11$	-3,33	-1,43	-0,100	-4,76
7	36,2	$6,75 \pm 0,16$	-3,17	-1,62	-0,132	-4,79
8	40,5	$11,5 \pm 0,25$	-2,94	-1,89	-0,177	-4,83

х) Значения  $\text{H}_0$  при 150°C вычислены нами путём экстраполяции зависимости  $\text{H}_0$  от  $1/T$ . Величины  $\text{H}_0$  при различных температурах взяты из работы /4/.

xx) Значения  $\lg a_{\text{H}_2\text{O}}$  при 150°C вычислены по формуле:

$$\lg a_{\text{H}_2\text{O}}(150^\circ) = 0,68 \lg a_{\text{H}_2\text{O}}(25^\circ)$$

Данные для определения коэффициента 0,68 взяты из работы /5/.

Таким образом, гидролиз сульфонамидов может быть проведён и в разбавленных кислотах, причём реакция кислотного гидролиза протекает согласно механизму А-2 с участием в лимитирующей стадии одной молекулы воды.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

п-толуенсульфо-п-толуидид получался по обычной методике из п-толуидина и п-толуенсульфохлорида. Полученный продукт очищался перекристаллизацией из смеси этанол-уксусная кислота. Серная кислота использовалась марки "ХЧ".

Измерение скорости гидролиза проводилось по следующей методике: в специальные ампулы об'ёмом 50мл помещалось по 25мл раствора п-толуолсульфо-п-толуидида в серной кислоте требуемой концентрации. Концентрация амида в растворе составляла  $10^{-4}$ м/л. Затем ампулы (15шт.) запаивались и помещались в термостат с температурой 150°C. Через определённые промежутки времени ампулы извлекались из термостата и быстро охлаждались. Содержимое каждой ампулы разбавлялось 20мл спирта (во избежание выпадения осадка), полученный раствор спектрофотометрировался. Аналитическая длина волны 237нм. Мономолекулярная константа скорости рассчитывалась методом наименьших квадратов.

Определение  $pK_a$  проводилось спектрофотометрическим способом на длине волны 250нм по возрастанию максимума соответствующего протонизованной форме амида. Все измерения проводились на спектрофотометре СФ-4"А" в кварцевых кюветах толщиной 1см.

#### Л и т е р а т у р а

1. S.Searles, S.Nukina, Chem. Revs., 59, 1077, (1959)
2. J.Bunnet, J.Am.Chem.Soc., 83, 4968 - 4982, (1961).
3. P.Virtanen, J.Olavi, K.Heinämäki, Suomen kem., 1969, 42, B 142 - B 146.
4. C.Johnson, A.Katritzky, S.Shapiro, J.Am.Chem.Soc., 91, 6654 - 6662, (1969).
5. C.Kort, H.Cerfontein, Rec. trav. chim., 87, 24 - 32, (1968).

Structure, Properties, and Transformation  
of Amides and Esters. IV Kinetics and  
Mechanism of Hydrolysis of p-Toluene-  
sulpho-p-toluidine in Diluted Sulphuric  
Acid

E.Y. Belayev, L.I. Kotlar

Siberian Institute of Technology,  
Krasnoyarsk

Received February 20, 1973

S u m m a r y

The kinetics of acid-catalyzed hydrolysis of p-toluene-sulpho -p- toluidine in sulphuric acid (15 to 40%) at 150°C has been studied. The reaction was found to be pseudo-monomolecular whereas the apparent rate constant increases with increasing concentration of sulphuric acid.

A linear correlation between  $\lg k + H_0$  and  $\lg a_{H_2O}$  (see Fig. 2 in the Russian text) with the correlation parameters  $r=0.997$  and  $\rho=1.00$  was observed. Evidently the reaction holds the A-2 mechanism so that one molecule of water takes part in the rate controlling step. The basicity constant,  $pK_a = -6.62$ , at 25°C was determined for the amide.

Since ionization can well be described by the acidity function  $H_0$  (see Fig. 1) whereas  $r=0.987$ ,  $\rho=0.97$ , protonation at the nitrogen atom may be assumed.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ НА РЕАКЦИОН-  
НУЮ СПОСОБНОСТЬ СИСТЕМЫ ОКИСЬ ПРОПИЛЕНА-ГАЛОИДНЫЕ  
СОЛИ. I. КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ОКИСИ ПРОПИЛЕНА (ОП) С  
ГАЛОИДНЫМИ СОЛЯМИ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ ОСНОВА-  
НИЙ И ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ.

Б.Л. ВОРОБЬЕВ, А.Л. ШАПИРО, Т.Е. ЖЕСКО.

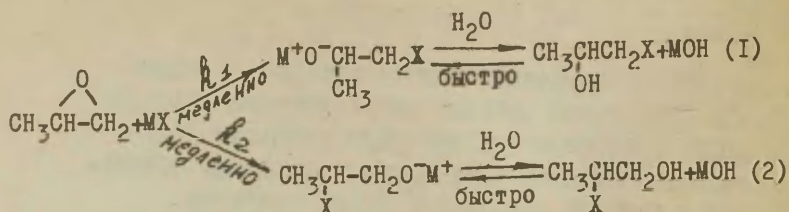
Всесоюзный научно-исследовательский институт  
нефтехимических процессов - ВНИИНЕФТЕХИМ,  
Ленинград, С-94, Железнодорожный пр. 40.

Поступило 20 февраля 1973 г.

Методом потенциометрического титрования изуче-  
на кинетика реакций ОП с рядом галоидных солей в  
водных растворах. Определены параметры активации.  
Показано, что катион соли не влияет на константу  
скорости реакции. Доля аномального продукта воз-  
растает с уменьшением размера реагирующего аниона.  
Полученные результаты хорошо описываются уравнением  
Свена-Скотта.

Галоидные соли четвертичных аммониевых оснований, тет-  
раалкилфосфония, триалкилсульфония и щелочных металлов слу-  
жат катализаторами в процессах получения алкиленкарбонатов<sup>1</sup>,  
алкиленгликолей<sup>2</sup> из  $\alpha$ -окисей, причем взаимодействие  $\alpha$ -оки-  
си с галоидной солью является лимитирующей стадией в этих  
реакциях<sup>3</sup>. В литературе отсутствуют какие-либо данные, отно-  
сящиеся к изучению кинетики реакций  $\alpha$ -окисей с галоидными  
солями органических оснований, хотя имеется ряд работ, пос-  
вященных реакциям  $\alpha$ -окисей с галоидными солями щелочных  
металлов<sup>4,5</sup>. Целью настоящей является изучение кинетики  
реакций ОП с различными галоидными солями.

Схему взаимодействия ОП с галоидной солью можно пред-  
ставить следующим образом:



где: М - щелочной металл, четвертичный алкиламмоний  
 X -  $\text{Se}^-$ , Br $^-$ , J $^-$ .

Таким образом возможно образование двух изомерных пропиленталоидгидринов при нормальном (1) и аномальном (2) раскрытии кольца ОП.

#### Экспериментальная часть и обсуждение полученных результатов.

При изучении кинетики реакций pH реакционной смеси поддерживали в пределах 6,8-7,3 добавлением раствора хлорной кислоты, по расходу которой судили о ходе реакций. Поддержание pH в вышеуказанных пределах исключало возможность протекания обратных реакций. Добавляемый анион  $\text{SeO}_4^-$  не реагирует с ОП в условиях протекания реакций<sup>6</sup>. В качестве контрольного прибора использовали лабораторный pH-метр-милливольтметр pH-673. Глубина превращения ОП составляла 65-80%. Побочной реакцией гидролиза ОП в пропиленгликоль пренебрегали, т.к. нами было показано, что в условиях эксперимента гидролиз ОП не идет.

При определении соотношения нормального и аномального продуктов реакции образующиеся галоидгидрины экстрагировали из водного раствора эфиром, который затем отгоняли и остаток анализировали на хроматографе Хром-2 с пламенно-ионизационным датчиком ( $t = 120^\circ\text{C}$ ,  $l = 1\text{м.}$ ,  $d = 4\text{мм.}$ , 5% ПЭГА на хромсорбе G). Индивидуальные пропиленгалоидгидрины, необходимые для определения поправочных коэффициентов при хроматографировании и коэффициентов извлечения при экстракции эфиром были получены по известной методике<sup>7</sup>.



Таблица I.

Константы скорости реакций ОП с галоидными солями в водном растворе.

 $t = 25^{\circ}\text{C}.$  $k \cdot 10^6 \text{ л. моль}^{-1} \text{ сек}^{-1}.$  $k_1 \pm 3\%, k_2 \pm 10\%.$ 

СОЛЬ	Начальные концентрации, $\text{моль. л}^{-1}.$		$k_{\text{эмп.}}$	%норм. изомера.	%аном. изомера.	$k_1$	$k_2$
	ОП	СОЛЬ					
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$	0,0540	0,0512	253	100	1,0	253	-
	0,1060	0,0510	253	100	1,0	253	-
	0,0540	0,1030	250	100	1,0	250	-
$(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{NI}$	0,0530	0,0512	249	100	1,0	249	-
	0,1040	0,0512	249	100	1,0	249	-
	0,0500	0,500	231	100	1,0	231	-
$\text{KI}$	0,1000	0,1000	262	100	1,0	262	-
	0,0505	0,0508	272	100	1,0	272	-
	0,0536	0,1065	23,4	95	5	22,2	1,2
$(\text{CH}_3)_4\text{NBz}$	0,1010	0,2080	23,0	94	6	21,6	1,4
	0,0524	0,2065	23,3	96	4	22,4	0,9
	0,0520	0,0510	24,2	95	5	23,0	1,2
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$	0,0529	0,2213	4,28	91	9	3,90	0,38
	0,1501	0,2210	4,28	91	9	3,90	0,38
	0,0549	0,2185	4,32	90	10	3,92	0,40
$\text{KCl}$	0,1021	0,2193	4,35	91	9	3,96	0,39

В таблице I представлены значения констант скоростей нормальных и аномальных реакций ОП с рядом галоидных солей в водных растворах. Из табл. I видно, что реакции образования нормального и аномального галоидгидринов являются реакциями второго порядка, на что указывает независимость экспериментальной константы скорости  $k_{\text{эксп.}}$ , рассчитанной по уравнению второго порядка, и соотношения нормального и аномального продуктов от начальных концентраций реагентов. Таким образом, зная соотношение нормального и аномального изомеров, легко рассчитать константы нормальной  $k_1$  и аномальной  $k_2$  реакций, т.к.  $k_{\text{эксп.}} = k_1 + k_2$ . Константы скорости реакций практически не зависят от природы катиона соли при проведении реакций в водном растворе. Относительное количество аномального пропиленгалоидгидрина растет при уменьшении размера аниона реагирующей соли. Это можно объяснить тем, что при образовании переходного состояния аномальной реакции (I) сказывается стерическое затруднение, вызванное наличием  $\text{CH}_3$ -группы у реакционного центра, причем при  $\text{X} = \text{Se}^-$  этот

эффект проявляется в наименьшей степени из-за небольшого размера аниона, а при  $\text{X} = \text{I}^-$  этот эффект максимальный.

В табл. 2 и 3 представлены значения констант скоростей реакций в зависимости от температуры и активационные параметры. Большое отрицательное значение  $\Delta S^\ddagger$  нормальных реакций подтверждает их бимолекулярный механизм, в то время как значение  $\Delta S^\ddagger$  аномальных реакций

соответствует переходной области между  $S_N1$  и  $S_N2$  реакциями так называемому "пограничному"  $S_N2$ -механизму.

Результаты по влиянию ионной силы раствора на  $k_{\text{эксп.}}$  реакций ОП с галоидными солями приведены на рис. I. В качестве нейтральной соли мы использовали  $\text{NaNO}_3$ . Нами было показано, что взаимодействие ОП с  $\text{NO}_3^-$  протекает крайне медленно и не влияет на основные реакции. При взаимодействии ОП с  $\text{LiSe}$  мы не добавляли нейтральную соль, а изменяли начальную концентрацию  $\text{LiSe}$ . Как и следовало ожидать, для

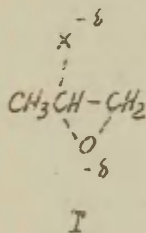


Таблица 2.

Константы скорости реакций ОП с галоидными солями в зависимости от температуры.

$k \cdot 10^6 \text{ л.моль}^{-1} \text{сек}^{-1}$ .

$t, ^\circ\text{C}$	соль	KJ			KBr		KSCN	
		$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_1$	$k_2$	$k_1$	$k_2$
15		109	8,05	0,33	1,39	0,11		
20		171	14,2	0,67	2,45	0,22		
25		263	23,0	1,2	3,92	0,40		
30		402	40,4	2,4	6,70	0,82		
35		602	64,6	4,4	10,6	1,5		

Таблица 3.

Параметры активации для реакций ОП с галоидными солями.

$E$ —ккал.моль<sup>-1</sup>,

$\Delta S^\ddagger$ —энтр.ед.

соль	KJ			KBr			KSCN		
	$\lg A$	$E$	$-\Delta S^\ddagger$	$\lg A$	$E$	$-\Delta S^\ddagger$	$\lg A$	$E$	$-\Delta S^\ddagger$
норм. реакция	7,42	15,0	26,4	9,02	18,6	19,1	8,11	18,4	23,3
аном. реакция				11,4	23,6	8,18	10,9	23,5	10,7

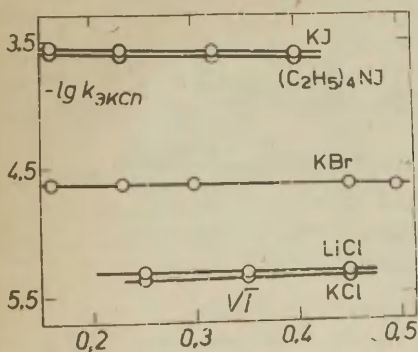


Рис. 1. Зависимость  $k_{\text{эксп}}$  реакций ОП с галоидными солями от ионной силы раствора.

реакции нейтральной молекулы с анионом, влияние ионной силы раствора на  $k_{\text{эксп.}}$  очень незначительно. Мы не обнаружили рост  $k_{\text{эксп.}}$  с увеличением начальной концентрации  $\text{LiCe}$ , о котором говорится в статье Истхэна, где изучалось взаимодействие окиси этилена с  $\text{LiCe}$ <sup>4</sup>. Таким образом можно предположить, что действие иона  $\text{Li}^+$  является специфическим только для реакций окиси этилена. Полученные нами данные хорошо описываются уравнением Свена-Скотта

$$\lg k = \lg k_0 + n \cdot S$$

На рис.2 приведена зависимость  $k_{\text{I}}$  от нуклеофильной константы реагирующего аниона.

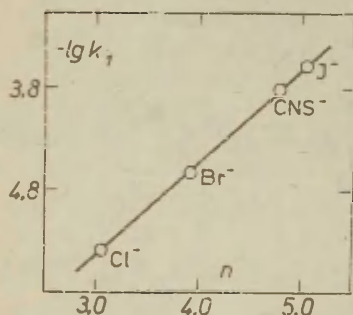


Рис.2. Зависимость  $k_{\text{I}}$  от нуклеофильной константы реагирующего аниона.

Коэффициент корреляции

$$r = 0,98, S = 0,91.$$

Значение  $k_{\text{I}}$  реакции ОП с  $\text{CNS}^-$  взято нами из литературы<sup>8</sup>.

#### Литература.

1. W.J. Peppel, Ind. Eng. Chem., **50**, 767, (1956).
2. Англ. пат. II77877 (1970).
3. А.Л. Шапиро, И.С. Любовский, В.И. Романова, С.З. Левин, *ЖОХ*, **6**, 1366, (1970).
4. A.M. Eastham, C.A. Latremouille, Canad. J. Chem., **30**, 169, (1970).
5. K. Addy, R.E. Parker, J. Chem. Soc., **1963**, 915.
6. P. Clavi, J. Virtanen, Ann. Acad. Sci. Fennicae. Ser. A2, 124, (1963).
7. C.A. Stewart, Calvin A. Vanderwerf, J. Am. Chem. Soc., **76**, 1259, (1954).
8. E.A.S. Cavell, R.E. Parker, A.W. Scaplehorn, J. Chem. Soc., **1965**, 4780.

Investigation of Solvent Effects on Reactivity of System of Propylene Oxide and Halogen Salts. 1. Kinetics of Reactions of Propylene Oxide (PO) with Halogen Salts of Quaternary Ammonium Basis and Alkali Metals in Aqueous Solutions

B.L. Vorobyov, A.L. Shapiro, T.E. Zhesko

All-Union Research Institute of Petrochemical Processes, Leningrad

Received February 20, 1973

S u m m a r y

The kinetics of the reactions of PO with organic and inorganic halogen salts in aqueous solution has been studied by the method of potentiometric titration. Values of the rate constants are given in Table 1 in the Russian text. The constants at various temperatures (see Table 2) and the activation parameters (Table 3) have been calculated. It is shown that the rate constants practically do not depend on the character of salt cation when the reactions are carried out in aqueous solution. The relative quantity of anomalous propylenehaloidhydrin is increasing when the rise of anion of the acting salt is reduced. That can be attributed to the primary steric effect of the  $\text{CH}_3$ -group close to reaction centre during the formation of the transition state for the anomalous reaction. This effect is maximum for the PO reaction for the largest anion  $\text{I}^-$ . Ion strength of the solution does not affect the rate constant. The data obtained are well described by Sven-Scott equation.



ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ СИСТЕМЫ ОКИСЬ ПРОПИЛЕНА-ГАЛОИДНЫЕ СОЛИ.

2. КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ОКИСИ ПРОПИЛЕНА (ОП) С ГАЛОИДНЫМИ СОЛЯМИ В СМЕСЯХ ВОДА-ДИОКСАН И ВОДА-АЦЕТОН.

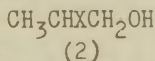
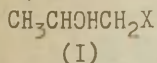
Б.Л.Воробьев, А.Л.Шапиро.

Всесоюзный научно-исследовательский институт нефтехимических процессов -ВНИИНЕФТЕХИМ, Ленинград, С-94, Железнодорожный пр. 40.

Поступило 20 февраля 1973 г.

Изучена кинетика реакций ОП с  $(C_2H_5)_4KJ$   $KJ$ ,  $KBr$  и  $KSCN$  в смесях вода-диоксан и вода-ацетон. Определены параметры активации. Показано, что диэлектрическая постоянная растворителя ( $D$ ) незначительно влияет на экспериментальную константу скорости ( $k_{\text{эксп.}}$ ) реакции ОП с  $KJ$ . Влияние  $D$  на  $k_{\text{эксп.}}$  реакции ОП с  $KBr$  и  $KSCN$  более существенно. С уменьшением  $D$  растворителя доля нормального продукта реакции возрастает, что объясняется различной степенью делокализации заряда реагирующего аниона в переходных состояниях для нормальной и аномальной реакции.

При взаимодействии ОП с галоидными солями возможно образование двух изомерных пропиленгалоидгидринов "нормального" (1) и "аномального" (2).



где:  $X = SCN^-, Br^-, J^-$

Схема протекания процесса, методика проведения экспериментов, а также расчета констант скоростей реакций описаны нами ранее<sup>1</sup>. В таблице I приведены значения  $k_{\text{эксп.}}$ , константы скорости нормальных ( $k_1$ ) и аномальных ( $k_2$ ) реакций ОП с рядом галоидных солей в смесях вода-диоксан и вода-ацетон. Из табл. I видно, что изменение  $D$  растворителя в раз-

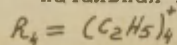
Таблица I.

Константы скорости реакций ОП с галоидными солями в смесях вода-растворитель.

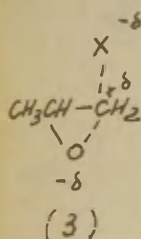
 $t = 25^{\circ}\text{C}.$  $k \cdot 10^6 \text{ л.моль}^{-1} \text{ сек}^{-1}.$ Начальные концентрации: ОП-0,0530 моль.л<sup>-1</sup>, $k_1 \pm 3\%,$  $k_2 \pm 10\%.$ соль-0,0505 моль.л<sup>-1</sup>.

%объемн. раств-ля.	Диоксан								Ацетон							
	$KJ^*$	$R_4NJ^*$	$KBr$			$KCl$			$KJ^*$	$R_4NJ$	$KBr^{**}$			$KCl$		
	$k_1$	$k_1$	$k_{эксп.}$	$k_1$	$k_2$	$k_{эксп.}$	$k_1$	$k_2$	$k_1$	$k_1$	$k_{эксп.}$	$k_1$	$k_2$	$k_{эксп.}$	$k_1$	
0	263	253	24,2	23,0	1,2	4,32	3,92	0,40	263	253	23,3	22,2	1,1	4,32	3,89	
4,16	268	256	26,6	25,4	1,2	4,94	4,49	0,45	260	243						
8,33	267	254	30,2	29,1	1,1	5,72	5,22	0,50	254	241	23,5	22,4	1,1	4,43	3,99	
16,6	272	262	35,1	33,9	1,2	7,38	6,81	0,57	246	243						
25	276	268							243	235	24,1	23,0	1,1	4,72	4,25	
33,3	285	266	36,6	35,3	1,3	9,12	8,40	0,72						4,94	4,44	
41,6	278	261							229	216	24,7	23,7	1,1	4,96	4,48	
50	269		40,2	39,0	1,2	9,89	9,15	0,74			24,8	23,7	1,1	4,94	4,49	
58,3	257	222							194	183						
66,6	223	187	32,2	31,3	0,9	6,00	5,55	0,45	168	159	18,3	17,4	0,9	4,12	3,73	
75	177	150														
83,3	142	105							122	102						

\* аномального продукта меньше 1%.

\*\* начальная концентрация 0,202 моль.л<sup>-1</sup>.

ной степени влияет на изменения констант скорости реакций ОП с солями. Так отношение  $k_1$  в растворителе, содержащем 33,3% объемных диоксана к  $k_1$  в чистой воде равно для реакций ОП с  $KJ$  -1,08, с  $KBr$  -1,53, с  $KSe$  -2,16. Нам кажется наиболее разумным объяснять различие в степени влияния Д растворителя на  $k_1$  реакции ОП с солями, рассматривая переходное состояние (3) для нормальной реакции. Очень незначительное влияние Д растворителя на  $k_1$  реакции ОП с  $KJ$ , видимо, вызвано тем, что в переходном состоянии (3) при



$X = J^-$  отрицательный заряд аниона  $J^-$  слабо делокализован и при уменьшении Д растворителя относительное изменение энергии переходного состояния мало по сравнению с изменением энергии исходных реагентов. При  $X = Br^-$  заряд аниона  $Br^-$  делокализован в переходном состоянии в большей степени и, следовательно, уменьшение Д растворителя в

большей степени влияет на относительное изменение энергии переходного состояния, что вызывает большее увеличение  $k_1$  реакции ОП с  $Br^-$  по сравнению с  $k_1$  реакции ОП с  $J^-$ . При  $X = Se^-$  влияние Д максимально. Если все сказанное верно, то связь  $\delta^- C - -X^\delta$  наиболее прочна при  $X = Se^-$  и наименее прочна при  $X = J^-$ .

Зависимость константы скорости реакции от Д растворителя при взаимодействии иона с полярной молекулой описывается уравнением Амиса:

$$\lg k_2 = \lg k_\infty + \frac{2 \cdot \epsilon \cdot \mu_0}{k T z^2 D}$$

где:  $\mu_0$  - дипольный момент ОП, равный 2,00 Д<sup>2</sup>.

На рис. I представлены зависимости  $\lg k_1 = f(\frac{1}{D})$  при 25°C для реакций в водно-диоксановых смесях, которые являются линейными в достаточно широком интервале концентраций диоксана. По тангенсу угла наклона прямых рассчитаны параметры  $z$ , которые равны для реакций ОП с  $KJ$  -4,55, с  $KBr$  -1,31, с  $KSe$  -1,07 ангстрем. Относительное значение  $z$  для реакции ОП с  $KJ$  велико, и это объясняется тем, что легко поляризуемый анион  $J^-$  способен вызывать взаимодейст-

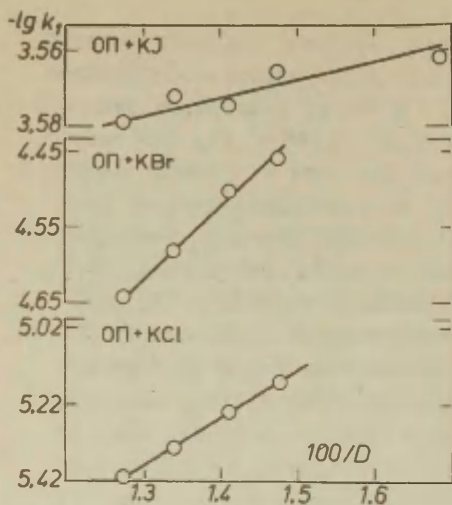


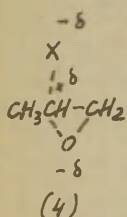
Рис. I. Зависимость логарифмов констант скорости нормальных реакций ОП с солями в смесях вода-диоксан от диэлектрической проницаемости растворителя ( $D$ ).  $t = 25^\circ\text{C}$ .

вие, образующее химическую связь на больших межядерных расстояниях по сравнению с "жесткими" анионами  $\text{Br}^-$  и  $\text{Cl}^-$ .

При концентрациях диоксана  $> 50\%$  объемных наблюдается падение  $k_{\text{эксп.}}$  (см. табл. I), что может быть вызвано образованием ионных пар при низких значениях  $D$ , реакционная способность которых меньше реакционной способности свободных ионов. Интересно отметить, что  $k_{\text{эксп.}}$  реакции ОП с  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{I}^-$  уменьшается в большей степени по сравнению с  $k_{\text{эксп.}}$  реакции ОП с  $\text{KI}$  при увеличении концентрации диоксана в области его больших концентраций. Так отношение  $k_{\text{эксп.}}$  реакции ОП с  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{I}^-$  к  $k_{\text{эксп.}}$  реакции ОП с  $\text{KI}$  в растворителе, содержащем  $58,3\%$  объемных диоксана равно  $0,86$ , а при содержании диоксана  $83,3\%$  объемных —  $0,74$ . Этот факт можно объяснить только большей способностью четвертичной аммониевой соли к ассоциации при низких значениях  $D$  растворителя<sup>3</sup>.

Представляет определенный интерес определить влияние  $D$  растворителя на соотношение нормального и аномального галогидринов. Из результатов, приведенных в табл. I видно, что  $k_2$

реакции ОП с *КВг* в водно-диоксановых смесях не меняется в широком интервале концентраций диоксана. При реакции ОП с *КСЕ*  $k_2$  растет с уменьшением  $\Delta$  растворителя. Однако как для реакции ОП с *КВг*, так и с *КСЕ* отношение  $k_1/k_2$  возрастает по мере уменьшения  $\Delta$ . Этот экспериментальный результат мы объясняем различной степенью делокализации заряда аниона в переходном состоянии (4) для аномальной реакции и в переходном состоянии (3) для нормальной реакции. Образование связи  $\text{C}^- - \text{X}^-$  в (4) более затруднено по сравнению с переходным состоянием (3) из-за первичного стерического эффекта  $\text{CH}_3$ -группы у реакционного центра в (4). Поэтому



в переходном состоянии (4) атакующий анион  $\text{X}^-$  находится на большем расстоянии от реакционного центра, чем в (3) и, следовательно, в (4) заряд делокализован в меньшей степени. Это и объясняет меньшую чувствительность скорости аномальной реакции по сравнению со скоростью нормальной реак-

ции к изменению  $\Delta$  растворителя.

В табл. 2 и 3 приведены значения констант скорости реакций ОП с солями в зависимости от температуры и параметры активации этих реакций. Изменение  $\Delta$  растворителя очень незначительно сказывается на величине энергии активации.

Все сказанное выше для реакций ОП с солями в водно-диоксановых смесях подтверждается результатами, полученными для этих реакций в смесях вода-ацетон. Исключение составляет только реакция ОП с *КС*,  $k_{\text{эксп.}}$  которой падает с увеличением концентрации ацетона даже в области его небольших концентраций. Это не удивительно, т.к. диэлектрическая постоянная растворителя очень незначительно влияет на скорость реакции ОП с *КС*, что нами было показано на примере реакций в диоксане, следовательно, на скорость реакции в данном случае могут преимущественно влиять другие эффекты, например, изменение коэффициентов активности реагирующих анионов. Кроме того нельзя отрицать возможность специфической сольватации аниона  $\text{I}^-$  молекулами ацетона по типу ион-дипольного



Таблица 2.

Константы скорости реакций ОП с галоидными солями в смесях вода-диоксан в зависимости от температуры.

$$k \cdot 10^6 \text{ л.моль}^{-1} \text{сек}^{-1}.$$

$t$ °C	соль	KJ				KBz			KCl		
	%объемн. диоксана.	8,33	25	50	83,3	8,33	50	66,6	8,33	50	66,6
15	$k_1$	III	II5	II6	54,0	IO,5	I4,5	II,I	I,89	3,40	2,06
	$k_2$					0,33	0,33	0,24	0,I4	0,2I	0,I2
20	$k_1$	I76	I83	I78	88,0	I8,5	25,8	20,2	3,37	5,9I	3,55
	$k_2$					0,67	0,69	0,50	0,28	0,42	0,25
25	$k_1$	267	276	269	I42	29,I	39,0	3I,3	5,22	9,I5	5,55
	$k_2$					I,I	I,2	0,9	0,50	0,74	0,45
30	$k_1$	422	437	4I8	245	50,0	66,5	53,2	8,70	I4,7	9,38
	$k_2$					2,4	2,5	I,9	I,0	I,5	0,9I
35	$k_1$	624	644	6IO	362	79,5	IO0	84,9	I3,7	23,2	I4,8
	$k_2$					4,5	4,4	3,4	I,8	2,7	I,6

Таблица 3.

Параметры активации для реакций ОП с галоидными солями в водно-диоксановых смесях.  
 $E$ —ккал.моль<sup>-1</sup>,  $\Delta S^*$ —энтр.ед.

%объемн. диоксана.	КС			КВг						КСЕ					
	норм. реакция			норм. реакция			аном. реакция			норм. реакция			аном. реакция		
	$\lg A$	$E$	$-\Delta S^*$	$\lg A$	$E$	$-\Delta S^*$	$\lg A$	$E$	$-\Delta S^*$	$\lg A$	$E$	$-\Delta S^*$	$\lg A$	$E$	$-\Delta S^*$
0*	7,42	15,0	26,4	9,02	18,6	19,1	11,4	23,6	8,18	8,11	18,4	23,3	10,9	23,5	10,7
8,33	7,41	14,9	26,7	9,08	18,5	19,1	11,4	23,6	8,18	8,13	18,2	23,4	10,9	23,4	10,7
25	7,42	14,9	26,5												
50	7,36	14,8	26,8	9,02	18,2	19,4	11,4	23,6	8,18	8,11	17,9	23,4	10,7	23,2	10,7
66,6				8,94	18,3	19,6	11,4	23,8	8,18	8,02	18,1	23,6	10,8	23,4	11,0
83,3	7,41	15,4	26,1												

\* параметры активации для реакций ОП с солями в воде определены нами ранее<sup>I</sup>.

взаимодействия, что должно привести к снижению энергии реагирующего аниона и к уменьшению скорости реакции.

Литература.

1. Б.Л.Воробьев, А.Л.Шапиро, Т.Е.Жеско, этот выпуск стр.275.
2. О.А.Осипов, В.И.Минкин, А.Д.Гарновский, Справочник по дипольным моментам, "Высшая школа", 140, 1970г.
3. Н.А.Измайлов, Электрохимия растворов, "Химия", 565, 1966г.

Investigation of Solvent Effects on Reactivity of System of Propylene Oxide and Halogen Salts. 2. Kinetics of Reactions of Propylene Oxide (PO) with Halogen Salts in Water-Dioxan and Water-Aceton Mixtures

B.L.Vorobyov, A.L.Shapiro

All-Union Scientific Research Institute of Petrochemical Processes, Leningrad

Received February 20, 1973

S u m m a r y

The kinetics of the reactions of PO with  $(C_2H_5)_4NI$ , KI, KBr, KCl in water-dioxan and water-aceton mixtures has been studied. The values of rate constants are given in Table 1 in the Russian text. Rate constants at various temperatures and parameters of activation (see Tables 2 and 3) for the reactions in water-dioxan solutions have been determined. It is shown that the logarithms of rate constants of normal reactions are in proportion to the inverse values of dielectric constants of solvents (see Fig.1). The share of the normal reaction production is in Fig.1). The yield of the normal reaction product increases when dielectric constant of solvent decreases.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ СИСТЕМЫ ОКИСЬ ПРОПИЛЕНА-ГАЛОИДНЫЕ СОЛИ.

3. КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ОКИСИ ПРОПИЛЕНА (ОП) С ГАЛОИДНЫМИ СОЛЯМИ В ВОДНО-СПИРТОВЫХ СРЕДАХ.

Б.Л.Воробьев, А.Л.Шапиро.

Всесоюзный научно-исследовательский институт нефтехимических процессов - ВНИИНЕФТЕХИМ.  
Ленинград, С-94, Железнодорожный пр. 40.

Поступило 20 февраля 1973 г.

Изучена кинетика реакций ОП с  $KU$  и  $KBr$  в водно-спиртовых средах. Определены параметры активации. Экстраполяцией найдены значения констант скоростей реакций в чистых спиртах. Логарифмы констант скоростей реакций линейно зависят от логарифмов констант диссоциации спиртов при проведении реакции в чистых спиртах. Показано, что преобладающее влияние на скорость реакций оказывает специфическая сольватация реагирующего аниона.

Схема протекания процесса взаимодействия ОП с галоидными солями, методика проведения экспериментов и расчета констант скоростей реакций описаны нами ранее<sup>1</sup>.

При проведении реакции ОП с  $KU$  и  $KBr$  в смесях вода-спирт происходит увеличение экспериментальной константы скорости реакции ( $k$ ) с увеличением концентрации спирта в растворителе, причем чем спирт более кислый, тем в меньшей степени происходит рост  $k$  (см. таблицу I). Этот факт, видимо, нельзя объяснить с точки зрения влияния диэлектрической проницаемости растворителя ( $D$ ) на протекание реакции, т.к. нами было показано на примере рассматриваемых реакций в смесях вода-диоксан и вода-ацетон<sup>2</sup>, что  $D$  среды практически не сказывается на  $k$  реакции ОП с  $KU$  и очень незначительно влияет

на  $k$  реакции ОП с  $KBz$  в пределах  $D$ , соответствующих водно-спиртовым смесям. Кроме того, с уменьшением  $D$  среды в смесях вода-диоксан и вода-ацетон  $k$  реакции ОП с  $KBz$  увеличивается в большей степени по сравнению с  $k$  реакции ОП с  $KJ$ . Для водно-спиртовых смесей мы обнаружили обратную зависимость. Поэтому мы считаем, что изменение  $k$  в водно-спиртовых смесях связано преимущественно с изменением специфической сольватации как ОП, так и реагирующих анионов при изменении соотношения вода-спирт. Рассмотрим отдельно сольватацию ОП и аниона.

Таблица I.

Экспериментальные константы скорости реакций ОП с галоидными солями в смесях вода-спирт.

$t = 25^{\circ}C$ . ( $k \pm 5\%$ )  $10^6 \text{ л.моль}^{-1} \text{ сек}^{-1}$ .

Начальные конц.: ОП - 0,0530 моль.л<sup>-1</sup>,  $KJ$  - 0,0505 моль.л<sup>-1</sup>,  
 $KBz$  - 0,202 моль.л<sup>-1</sup>.

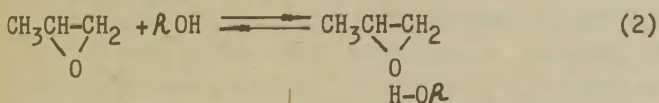
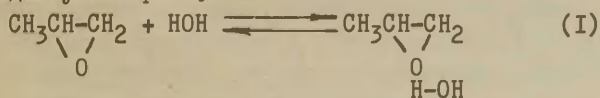
конц. спирта моль.л <sup>-1</sup> .	метанол		этанол		пропанол -1		пропанол -2		этилен гликоль	П.Г. **
	$KJ$	$KBz$	$KJ$	$KBz$	$KJ$	$KBz$	$KJ$	$KBz$	$KJ$	
0	263		263	23,3	263	23,3	263	23,3	263	263
I	267		275	24,0	275	24,2	275	24,4	282	289
3	272		298	25,6	324	25,5	322	26,9	317	343
5	276		321	27,1	371	26,1	382	28,5	351	396
7	278		344		400	25,8	403	27,4	386	448
9	277		362	26,7	419	25,4	405	25,2	422	502
12	275		369	25,5	448	24,8	363	21,8	472	583
13	272		371	24,9					489	609
15	267		374	24,1					528	
17	262								564	
20	255	20,0								
22		19,1								
23		18,5								
чистый спирт *	242	17,7	377	21,8	488	24,6	320		578	619

\* значение  $k$  в чистых спиртах получены экстраполяцией.

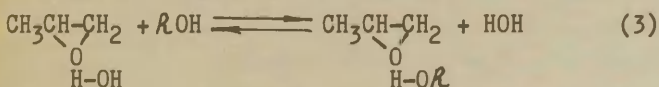
\*\* пропиленгликоль.



В чистой воде кислородный атом ОП специфически сольватируется молекулой или молекулами воды за счет образования водородных связей (равновесие 1). В чистом спирте сольватация происходит молекулами последнего (равновесие 2). Для разбавленных растворов ОП эти равновесия практически полностью сдвинуты вправо.



В смесях вода-спирт существует равновесие (3).



Константа этого равновесия зависит как от температуры, так и от кислотности спирта. При увеличении кислотности спирта равновесие сдвигается вправо. Таким образом с увеличением кислотности спирта увеличивается количество молекул ОП специфически сольватированных молекулами спирта и, следовательно, уменьшается количество молекул ОП сольватированных водой и являющихся наиболее реакционноспособными. С другой стороны с уменьшением кислотности спирта количество молекул ОП сольватированных водой увеличивается, но молекулы ОП, сольватированные слабокислым спиртом имеют пониженную реакционную способность. Таким образом пока трудно сказать, что должно происходить с  $k$  при проведении реакций в водно-спиртовых средах по мере увеличения кислотности спиртов. Определенно можно сказать, что если определяющим фактором в реакциях ОП с галоидными солями является специфическая сольватация кислородного атома ОП, то при проведении этих реакций в чистых спиртах экспериментальная константа скорости должна возрастать при переходе к более кислому спирту. Определяющее значение специфической сольватации окиси эти-

лена при реакциях ее со спиртами в присутствии соответствующих алкоholes было показано<sup>3</sup>. Так константа реакции окиси этилена со спиртами в присутствии алкоholes увеличивалась по мере увеличения кислотности спирта, несмотря на увеличение степени сольватации алкоholeа и, следовательно, уменьшение его реакционной способности. У нас получился обратный результат, т.е.  $k$  увеличивается с уменьшением кислотности спирта, что можно объяснить только определяющим влиянием на скорость реакции изменения степени сольватации реагирующего иона, которая уменьшается с уменьшением кислотности спирта. Это приводит к увеличению реакционной способности аниона и, следовательно, к увеличению константы скорости реакции. Таким образом при взаимодействии ОП с галоидными солями определяющее значение имеет сольватация аниона.

На рисунке I представлены зависимости  $\lg k = f(K_{\text{дисс}})$  для реакций ОП с  $KJ$  и  $KBr$  в чистых спиртах.

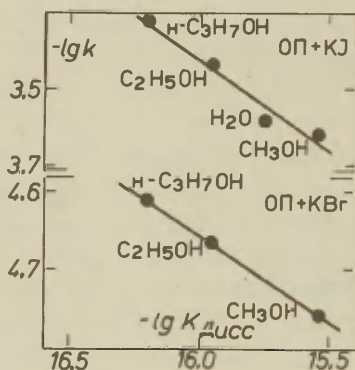


Рис. I. Зависимость  $\lg k$  от  $\lg K_{\text{дисс}}$  спиртов для реакций ОП с  $KJ$  и  $KBr$  в среде чистых спиртов при  $25^\circ\text{C}$ .

Как видно из рис. I логарифмы констант скоростей реакций в линейной зависимости от логарифмов констант диссоциации спиртов, причем при реакции ОП с  $KJ$  константа скорости реакции в воде сохраняет общую закономерность, что можно объяснить отсутствием способности у воды к повышенной сольватации аниона  $J^-$ , по сравнению со спиртами, не соответствующей

кислотности воды. Для реакций ОП с  $KBr$  константа скорости реакций в воде не коррелируется со значениями констант скоростей реакций в спиртах. Значение константы скорости реакции в чистом пропанол-2 также не коррелируется со значениями констант скорости в других спиртах. Константа скорости в пропанол-2 превышает только константу скорости реакции в метаноле и меньше соответствующих констант скоростей реакций в более кислых этаноле и пропанол-1. Это, видимо, объясняется тем, что сольватированная пропанолом-2 ОП малореакционноспособна из-за очень низкой кислотности спирта и, несмотря на то, что  $k$  в пропанол-2 больше  $k$  в воде, для реакций ОП с  $KJ$ , что также подтверждает преимущественное влияние сольватации аниона на  $k$ , все же в этом случае значительное влияние оказывает специфическая сольватация ОП. Интересно проследить за изменением  $k$  по мере увеличения концентрации спирта в водно-спиртовой смеси. Из результатов экспериментов, представленных в табл. I видно, что с увеличением концентрации как этанола, так и пропанола-1  $k$  реакции ОП с  $KJ$  увеличивается во всем интервале концентраций спиртов и является наибольшей в чистых спиртах, что мы объясняем уменьшением степени сольватации аниона. При концентрациях пропанола-2 больших 90% наблюдается некоторое уменьшение  $k$ , вызванное образованием мало-реакционных молекул ОП, сольватированных пропанолом-2. Увеличение концентрации метанола в водно-метанольных смесях очень незначительно сказывается на  $k$ , т.к. метанол является единственным одноосновным спиртом,  $pK_{дисс.}$  которого меньше  $pK_{дисс.}$  воды, и, следовательно, способность к сольватации анионов у него мало отличается от таковой у воды. При взаимодействии ОП с  $KBr$  сольватация ОП в большей степени влияет на  $k$ , что видно из табл. I. Так только  $k$  реакции ОП с  $KBr$  в пропанол-1 превышает соответствующую константу скорости реакции в воде. Однако и для этой реакции определяющее значение имеет сольватация аниона  $Br^-$ .

При проведении реакций в смесях вода-гликоль наблюдается рост константы скорости во всем интервале концентраций гликолей, причем рост константы скорости значительно больший

по сравнению с ростом  $k$  в смесях вода-одноосновный спирт.

Это объясняется тем, что при увеличении концентрации гликоля в смеси изменение специфической сольватации ОП и аниона направлено в одном направлении в сторону увеличения скорости реакции, т.к. гликоли обладают большей кислотностью по сравнению с водой, что увеличивает реакционную способность сольватированной ОП и, в то же время, они обладают пониженной способностью к сольватации аниона. Но и в этом случае  $k$  в пропиленгликоле больше  $k$  в этиленгликоле, что определяется меньшей степенью сольватации аниона пропиленгликолем, как менее кислым спиртом.

В таблицах 2 и 3 приведены значения констант скоростей реакций ОП с  $KJ$  в водно-спиртовых смесях в зависимости от температуры и параметры активации.

Таблица 2.

Зависимость констант скорости реакций ОП с  $KJ$  в смесях вода-спирт от температуры.

%объемн. спирта в смеси.	$t_{0C}$ спирт	15	20	25	30	35
50	$CH_3OH$	109	167	251	398	588
	$C_2H_5OH$	174	257	389	602	871
	$n-C_3H_7OH$	179	260	397	612	885
	$изо-C_3H_7OH$	165	246	370	570	790
91,7	$CH_3OH$	117	182	260	420	620
	$C_2H_5OH$	170	250	380	550	775
	$n-C_3H_7OH$	195	294	450	649	906
	$изо-C_3H_7OH$	168	244	362	538	776

Из таблицы 3 видно, что с увеличением концентрации спирта в смеси энергия активации реакций уменьшается. Таким образом, сравнивая результаты, полученные в настоящей работе с результатами работы (2), можно сделать заключение, что на изменение энергии активации реакций в основном сказывается изменение специфической сольватации реагентов, а не изменение диэлектрической проницаемости среды, в которой

протекает реакция.

Таблица 3.

Параметры активации для реакций ОП с КЖ в водно-спиртовых средах.

$E$  - ккал. моль<sup>-1</sup>,  $\Delta S^*$  - энтр. ед.

%объемн. спирта.	спирт	$\lg A$	$E$	$-\Delta S^*$
0*		7,42	15,0	26,4
50	CH <sub>3</sub> OH	7,34	14,9	26,7
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	7,16	14,4	27,8
	н-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	7,00	14,2	28,2
	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	6,90	14,1	28,5
91,7	CH <sub>3</sub> OH	7,30	14,9	26,9
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	6,47	13,5	30,8
	н-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	6,46	13,3	31,1
	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	6,66	13,8	29,9

\* значения параметров активации для реакций в воде определены нами ранее<sup>I</sup>.

### Литература

1. Б.Л.Воробьев, А.Л.Шапиро, Т.Е.Жеско, этот выпуск 275.
2. Б.Л.Воробьев, А.Л.Шапиро, этот выпуск 283.
3. В.П.Савельянов, Канд. диссертация, МХТИ им. Менделеева, 1968.



Investigation of Solvent Effects on Re-  
activity of System of Propylene Oxide and  
Halogen Salts. 3. Kinetics of Reactions of  
Propylene Oxide (PO) with Halogen Salts in  
Various Water-Alcohol Mixtures

B.L.Vorobyov. A.L.Shapiro

All-Union Scientific Research Institute of  
Petrochemical Processes, Leningrad

Received February 20, 1973

S u m m a r y

The kinetics of the interaction between PO with KI and KBr salts in various water-alcohols mixtures has been investigated. Derived rate constants are collected in Table 1 in the Russian text. Tables 2 and 3 present the values of rate constants as a function of temperature and also give the activation parameters. Rate constant for pure alcohols have been derived by extrapolation. It has been shown that the  $\lg k$  values are proportional to those of the  $\lg K_{\text{MCC}}$  where  $K_{\text{MCC}}$  is the dissociation constant for proper pure alcohol. It has been suggested that these reactions depend mainly on the specific solvations of interacting anions.

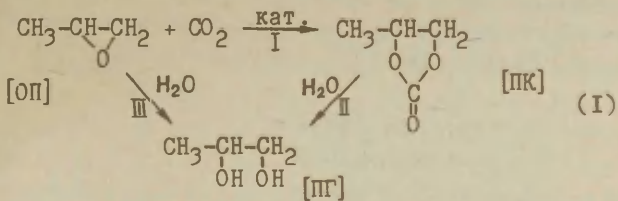
КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ГИДРОЛИЗА ОКИСИ ПРОПИЛЕНА ПОД  
ДАВЛЕНИЕМ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА.

Т.Е. Жеско, Г.Н. Мишенкова, В.С. Моценко, И.С. Любовский, А.Л. Шапиро.  
Всесоюзный научно-исследовательский институт нефтехимических  
процессов, Ленинград.

Поступило 20 февраля 1973 г.

Исследована кинетика каталитического (КВг) взаимодействия окиси пропилена с углекислым газом под давлением 50 атм. в присутствии воды и продуктов реакции. Рассмотрен механизм процесса.

Гидролиз окиси пропилена под давлением углекислого газа лежит в основе разрабатываемого промышленного процесса синтеза пропиленгликоля. На первой стадии процесса получается преимущественно пропиленкарбонат, имеющий также самостоятельное значение как эффективный растворитель. С целью получения гликоля пропиленкарбонат подвергается последующему гидролизу. (схема I)



## I. КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ПРОПИЛЕНКАРБОНАТА.

Ранее было показано<sup>I</sup>, что реакция синтеза пропиленкарбоната из окиси пропилена под давлением углекислого газа хорошо катализируется галогенидами щелочных металлов. Поскольку эти соли почти не растворимы в окиси пропилена их подают в раствор вместе с водой. Однако, количество воды следует ограни-

чивать с целью избежания получения нежелательных побочных продуктов ди- и полипропиленгликолей. Предварительно были проведены опыты по подбору условий протекания процесса с варьированием соотношения исходных компонентов (ОП:Н<sub>2</sub>О). Максимальный выход ПК был получен при составе 0,2-0,4 моля воды на моль окиси пропилена (рис. I ).

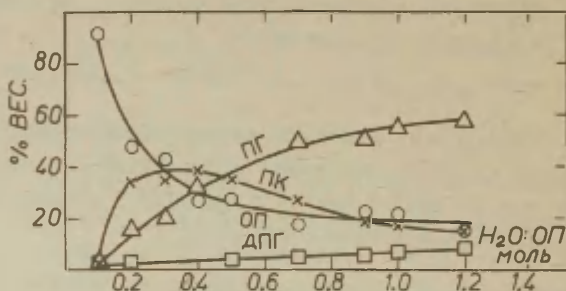


Рис. I. Влияние молярного соотношения Н<sub>2</sub>О и ОП на синтез ПК.  
 $C_{KB\gamma} = 0,1\%$  вес.  $\tau = 60$  мин.  $t = 180^{\circ}$ ,  $p = 50$  атм.

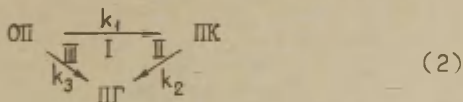
Для обеспечения лучшей растворимости катализатора и увеличения его активности реакцию оказалось удобным проводить в условиях "рецикла", т.е. с добавками продуктов процесса — пропиленгликоля и пропиленкарбоната. Как известно, эти вещества являются хорошими "диссоциирующими" растворителями с высокими диэлектрическими проницаемостями:

	$\epsilon_{20^{\circ}}$
окись пропилена	18,0
пропиленгликоль	29,5
пропиленкарбонат	69,1

На рис. 2, 3 приведены результаты исследования кинетики синтеза пропиленкарбоната из окиси пропилена под давлением углекислого газа 50 атм.\* в среде ОП:Н<sub>2</sub>О:ПГ:ПК=1:0,2:0,25:0,756 (мол). Присутствие в реакционной среде небольшого количества

\* Было показано, что для реакции синтеза пропиленкарбоната скорость процесса не зависит от давления CO<sub>2</sub> при давлениях выше 30 атм. По-видимому, при этих давлениях растворимость газа столь велика, что имеет место избыточная концентрация CO<sub>2</sub>, обеспечивающая нулевой порядок по этому компоненту.

воды обуславливает протекание наряду с основной реакцией I (см.схемы I,2) реакции гидролиза пропиленкарбоната(ПК)-реакция II и прямого гидролиза окиси пропилена(ОП)-реакция III. Обработка результатов кинетического эксперимента проводилась соответственно схеме 2:



по следующей системе дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned}
 \frac{d[\text{ОП}]}{dt} &= -k_1[\text{ОП}] - k_3[\text{ОП}][\text{H}_2\text{O}] \\
 \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} &= -k_2[\text{ПК}][\text{H}_2\text{O}] - k_3[\text{ОП}][\text{H}_2\text{O}] \\
 \frac{d[\text{ПК}]}{dt} &= k_1[\text{ОП}] - k_2[\text{ПК}][\text{H}_2\text{O}] \\
 \frac{d[\text{ПГ}]}{dt} &= k_2[\text{ПК}][\text{H}_2\text{O}] + k_3[\text{ОП}][\text{H}_2\text{O}]
 \end{aligned}
 \quad (3)$$

Вышеуказанная система уравнений интегрировалась по методу Симпсона<sup>2</sup> и решалась м.н.к. относительно констант скорости на ЭВМ М-222. Наилучшие совпадения экспериментальных и расчетных данных(рис.2) былиполучены при порядках по всем компонентам, равным единице, кроме нулевого порядка по окиси углерода. Результаты обработки представлены в табл.І. Полученные константы скорости хорошо укладываются на Аррениусовские зависимости(рис.2). В табл.І представлены также значения энергий активации и константы скорости в экспоненциальной форме.

Исследуемый процесс, по-видимому, протекает по следующему механизму: катализатор в реакционной среде диссоциирует:  $\text{KBг} \rightleftharpoons [\text{K}^+\text{Bг}^-] \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{Bг}^-$ ; углекислый газ под давлением в водной среде образует слабую угольную кислоту:  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ . Окись пропилена, активированная водородными связями, подвергается нуклеофильной атаке анионом  $\text{Bг}^-$  ( из-за недостатка воды промежуточное соединение - бромгидрим, по-видимому, не образуется ). Образовавшийся

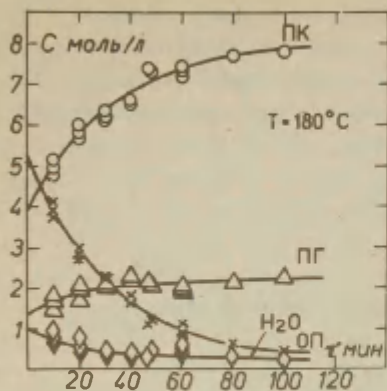


Рис.2. Кинетические кривые процесса получения пропиленкарбоната. Представлены экспериментальные точки и расчетные кривые.

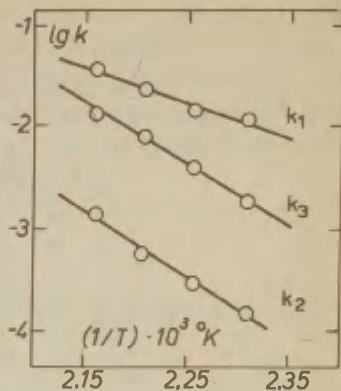


Рис.3. Зависимость  $\lg k$  от обратной температуры,  $t = 160-190^\circ\text{C}$ .

Таблица I

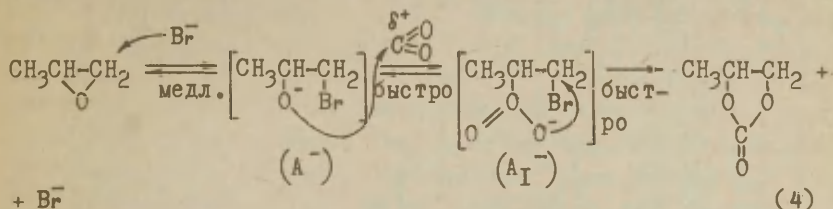
Константы скорости и параметры активации реакции взаимодействия окиси пропилена с углекислым газом. Р = 50 атм.

$t, ^\circ\text{C}$	$k_1 \cdot 10^3 \left( \frac{1}{\text{мин}} \right)$	$k_2 \cdot 10^3 \text{ (л/моль} \cdot \text{м)}$	$k_3 \cdot 10^3 \text{ (л/моль} \cdot \text{мин)}$
160	$11,8 \pm 0,7$	$0,15 \pm 0,03$	$1,9 \pm 0,1$
170	$14,9 \pm 1,3$	$0,3 \pm 0,08$	$4,1 \pm 0,5$
180	$24,0 \pm 0,8$	$0,6 \pm 0,1$	$8,0 \pm 0,6$
190	$38,5 \pm 2,1$	$1,4 \pm 0,2$	$15,0 \pm 1,5$
$\exp\left(14,0 - \frac{8030}{T}\right)$ $\exp\left(25,3 - \frac{14800}{T}\right)$ $\exp\left(25,5 - \frac{13760}{T}\right)$			
Еа	$16,0 \pm 0,7$	$29,5 \pm 2,2$	$27,3 \pm 0,5$

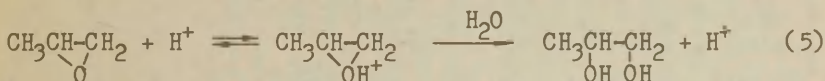
При расчете констант  $k_2$  накладывались ограничения, полученные из эксперимента по прямому гидролизу ПК.



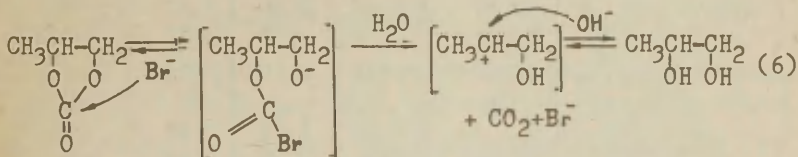
таким образом промежуточный анион ( $A^-$ ) в свою очередь как нуклеофильный реагент быстро атакует находящиеся в избытке в растворе молекулы  $CO_2$  с образованием аниона  $A_I^-$ , который далее быстро циклизуется в стабильную молекулу карбоната в результате внутримолекулярного вытеснения брома (схема 4)



Как уже говорилось, параллельно в значительно меньшей степени (см. табл. I, 2) имеет место гидролиз ОП и ПК. Принимая во внимание, что в исследуемой системе при больших концентрациях воды образуется лишь галоидгидрин<sup>3</sup>, который, как известно<sup>4</sup>, плохо гидролизуются, можно утверждать, что образование пропиленгликоля из окиси пропилена не происходит через анион  $A^{\ominus}$ . По-видимому, имеет место гидролиз ОП слабой угольной кислотой:



Гидролиз ПК также не идет по обратной реакции через анион  $A^-$  по вышеуказанной причине. Механизм гидролиза ПК в присутствии  $KBr$ , по-видимому, следующий:



Подробнее гидролиз ПК будет обсуждаться в отдельном сообщении.

Таблица 2

Влияние температуры реакции на кинетику превращения окиси пропилена при взаимодействии с двуокисью углерода и водой. Давление 50 атм; катализатор - КВ- $\tau$  0,05% вес.

Температура, °С	Время реакции	Конверсия ОП	Расчетные концентрации компонентов смеси (м/л)			
			ПК	ПГ	H <sub>2</sub> O	ОП
160	0	0	4,12	1,38	1,09	5,45
	10	18,44	4,78	1,54	0,95	4,70
	20	24,64	5,15	1,61	0,87	3,92
	40	49,20	5,91	1,71	0,76	3,16
	60	57,19	6,57	1,79	0,68	2,62
	90	73,07	7,50	1,96	0,6	1,63
	150	93,55	8,17	2,1	0,44	0,93
170	0	0	4,05	1,36	1,07	5,36
	10	28,52	4,76	1,60	0,80	4,28
	20	39,59	5,51	1,71	0,69	3,48
	40	52,86	6,31	1,87	0,53	2,51
	60	69,56	6,95	1,93	0,45	1,98
	80	75,51	7,33	2,03	0,37	1,39
	100	80,26	7,59	2,14	0,32	1,07
180	0	0	3,95	1,33	1,04	5,22
	20	43,24	5,69	1,83	0,52	2,82
	40	59,33	6,63	2,04	0,31	1,57
	60	87,32	7,31	2,09	0,26	0,89
	80	91,96	7,68	2,17	0,16	0,63
190	0	0	3,85	1,29	1,04	5,22
	10	45,94	5,26	1,79	1,28	3,21
	20	64,79	6,22	1,99	0,82	2,04
	30	80,59	6,79	2,09	0,61	1,28
	80	96,91	7,65	2,24	0,05	0,31

## Экспериментальная часть

Исходные вещества ( ОП, ПГ, ПК ) подвергались 2-х-3-х кратной ректификации до совпадения их констант с литературными. КВч использовался марки ч.д.а.

Реакция проводилась в автоклаве емкостью 0,8 литра. Общая загрузка жидкости 200 гр. Катализатор загружался в тонкостенную стеклянную ампулу. После подачи давления  $\text{CO}_2$  включалась мешалка, разбивающая ампулу с катализатором. Время включения мешалки принималось за начало реакции. Через время  $\tau$  мешалка останавливалась, автоклав охлаждался и углекислый газ стравливался. Содержание компонентов смеси анализировалось хроматографически на ЛХМ-7А ( заполнитель колонок - 5% ПМС на тефлоне ). Содержание ПК определялось также независимо химическим анализом, основываясь на омылении ПК избытком щелочи; образующаяся при этом сода осаждалась  $\text{BaCl}_2$ , избыток щелочи оттитровывался кислотой..

Расчет молярных концентраций проводился с учетом объемного расширения смеси по данным<sup>5</sup> с введением поправок на изменение плотности ОП при температурах близких к критической (Ткр.ОП =  $209^0$ ), руководствуясь<sup>6</sup>. В табл.2 представлены результаты кинетического эксперимента, а также молярные концентрации компонентов реакционной смеси по ходу опыта, во многих случаях средние из данных нескольких опытов.

## Л и т е р а т у р а

1. С.З.Левин, А.Л.Шапиро, Нефтехимия, 5, 388 (1965 ).
2. Л.М.Батунер, М.Е.Позин, Математические методы в химической технике, Госхимиздат, Л.1955, стр. 75.
3. В.Л.Воробьев, А.Л.Шапиро, Т.Е.Жеско. Этот сборник стр.275.
4. C.L.McCable e.a.J.Am.Chem. Soc. 70, 4031 (1948).
5. R.W.Gallant, Hydroc. proo. 46, 3, 143 (1967).
6. Р.Рид, Т.Шервуд, Свойства газов и жидкостей, Химия, Л., 1971.

Kinetics and Mechanism of Propylene Oxide  
Hydrolysis Under the Pressure of  $\text{CO}_2$ .

I. Kinetics of Propylene Carbonate Synthesis

T.E.Zhesko, G.N.Mishenkova, V.S.Moshenko,  
G.S.Lubovsky, A.L.Shapiro

All-Union Scientific Research Institute of  
Petrochemical Processes, Leningrad

Received February 20, 1973

S u m m a r y

The kinetics of KBr-catalyzed interactions of propylene oxide with  $\text{CO}_2$  under pressure of 50 atm in the mixture of the reaction products at 160, 170, 180, 190°C have been investigated.

It was shown that all reactions were of first order for all components except for  $\text{CO}_2$ , which had zero order.

The rate constants and activation parameters for main path and side directions of the reaction have been determined.

Mechanisms for all the processes investigated have been considered.

# ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НИТРОЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛА С ПРОТОНОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

М.М.Карельсон, В.А.Пальм, Ю.Л.Халдна

Тартуский государственный университет, лаборатория  
химической кинетики и катализа, г. Тарту, Эст. ССР

Поступило 20 февраля 1973 г.

Исследовано влияние малых добавок нитробензола, 1,3-динитробензола и 1,3,5-тринитробензола на электропроводность водных растворов серной кислоты (до 65 % по массе). Обнаружена присоединение соответственно одного, двух и трех протонов к указанным соединениям при переходе к более концентрированным растворам  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

При количественном анализе указанного комплексобразования обнаружено, что присоединение протонов описывается одной и той же функцией кислотности  $\text{H}_\beta = (-\lg [\text{H}_3\text{O}^+] + 2 \lg a_{\text{H}_2\text{O}})$  не зависящей от структуры соединения и числа присоединяемых протонов. Установлена зависимость констант диссоциации указанных комплексов  $\text{pK}_\beta$  от числа нитрогрупп ( $\rho^0 = 0,44$ ), а также существенность электростатического взаимодействия между ионами  $\text{H}_3\text{O}^+$  в комплексах  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_3\text{O}^+$

$\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3 \cdot 2\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3 \cdot 3\text{H}_3\text{O}^+$

В работах<sup>1-4</sup> показано, что константа комплексобразования  $\text{K}_\beta$  между гидратированным протоном и оксониевыми основаниями слабо зависит от природы основания.

В целях исследования комплексобразования гидратированных протонов с нитрогруппами, а также для преодоления трудностей, возникающих при определении  $\text{pK}_a$  пикриновой



и 2,4,6 - тринитробензойной кислот дифференциальным кондуктометрическим методом, нами было исследовано кондуктометрическое поведение в водных растворах серной кислоты нитробензола (НБ), 1,3-динитробензола (ДНБ) и 1,3,5-тринитробензола (ТНБ).

#### Экспериментальная часть.

Нитробензол ("ч") был очищен путем дистилляции, т.кип. 210-211,5°C / 760 mm Hg.

1,3-динитробензол и 1,3,5-тринитробензол были синтезированы на кафедре органической химии ТГУ. Очищенные препараты имели т.пл. 90,0°C и 124,7°C соответственно.

Растворы серной кислоты приготавливались весовым способом из концентрированной серной кислоты ("о.ч.") и бидистиллята.

Все кондуктометрические измерения проводились при температуре  $25^{\circ} \pm 0,2^{\circ}\text{C}$ , поддерживаемого с точностью  $\pm 0,001^{\circ}\text{C}$ .

Исходя из полученных результатов, при помощи уравнения (I) вычислялись величины  $y^4$ .

$$y = \frac{k \cdot 10^3}{[B]_0} \left( \frac{1}{R_0 + \Delta R} - \frac{1}{R_x} \right) \quad (I)$$

где  $k$  - константа ячейки в  $\text{см}^{-1}$ ,

$[B]_0$  - стехиометрическая концентрация добавляемого вещества, (в моль/л).

$R_0$  - сопротивление раствора серной кислоты перед добавлением исследуемого вещества,

$R_x$  - сопротивление раствора серной кислоты после добавления исследуемого вещества,

$\Delta R$  - изменение сопротивления раствора, обусловленное разбавлением при добавлении исследуемого вещества.

Значения  $y$  для нитрозамещенных бензола приведены в табл. I.

Таблица I

Значения дифференциальной электропроводности  $\gamma$  (I)  
 для нитропроизводных бензола в растворах серной  
 кислоты\*

% $H_2SO_4$ по массе	Нитробензол	I,3-Динитро- бензол	I,3,5-Тринитро- бензол
I, I6	2,4 $\pm$ 2,7	4,6 $\pm$ 3,0	-
3,53	25,4 $\pm$ 9,2	-	35,2 $\pm$ 6,4
4,45	-	54,5 $\pm$ 4,9	-
6,93	62,2 $\pm$ 6,1	69,5 $\pm$ 7,9	75,5 $\pm$ 7,7
8,66	-	86,0 $\pm$ 7,4	-
9,74	79,6 $\pm$ 4,4	-	102,7 $\pm$ 8,0
14,72	121,1 $\pm$ 3,2	-	154,3 $\pm$ 4,9
17,02	133,6 $\pm$ 4,7	166,8 $\pm$ 5,4	175,9 $\pm$ 5,1
21,40	146,7 $\pm$ 4,6	-	239,1 $\pm$ 7,2
22,85	-	-	269,5 $\pm$ 5,7
24,95	-	222,0 $\pm$ 5,2	-
26,99	165,4 $\pm$ 2,2	230,4 $\pm$ 3,9	-
28,20	-	-	331,1 $\pm$ 4,8
31,90	202,4 $\pm$ 4,9	-	378,9 $\pm$ 5,3
36,40	197,6 $\pm$ 5,0	-	453,6 $\pm$ 1,9
42,10	214,2 $\pm$ 6,7	340,7 $\pm$ 6,2	521,5 $\pm$ 3,3
47,10	-	375,2 $\pm$ 6,1	542,0 $\pm$ 7,1
54,02	224,6 $\pm$ 2,5	399,5 $\pm$ 4,2	579,6 $\pm$ 2,8
66,03	235,6 $\pm$ 4,2	440,7 $\pm$ 3,1	640,3 $\pm$ 5,4
77,51	128,6 $\pm$ 3,7	248,2 $\pm$ 5,7	386,2 $\pm$ 11,2

\* Приведены среднеквадратические отклонения при  
 двух степенях свободы.

## Обсуждение результатов.

В работе<sup>I</sup> показано, что при добавлении основания, способного к протонизации, к раствору сильной кислоты, величина  $y$  из (1) имеет следующее содержание

$$y = (\lambda_{H_3O^+} - \lambda_{B \cdot H_3O^+}) \frac{[B \cdot H_3O^+]}{[B]_0} \quad (2)$$

где  $\lambda_{H_3O^+}$  и  $\lambda_{B \cdot H_3O^+}$  - подвижности протона и комплекса протона с основанием  $B$  соответственно,  $[B \cdot H_3O^+]$  - концентрация комплекса протона с основанием.

Как видно из полученных результатов (см. табл. I и рис. I), изменения электропроводности в случае ДНБ и ТНБ значительно больше, чем этого следовало бы ожидать, предполагая присоединения только одного протона. Действительно, величина (2) не может стать больше подвижности протона<sup>7</sup> (при  $[B \cdot H_3O^+] = [B]_0$ ):

$$y_{\text{макс.}} = \lambda_{H_3O^+} - \lambda_{B \cdot H_3O^+} \leq \lambda_{H_3O^+} = 350$$

Для ДНБ  $y_{\text{макс.}} = 440$ , для ТНБ  $y_{\text{макс.}} = 640$ .

Следуя выводу, приведенному в<sup>I</sup> можно показать, что в общем случае

$$y = (\lambda_{H_3O^+} - \lambda_{B \cdot H_3O^+}^M) \frac{[B \cdot H_3O^+]}{[B]_0} + (2\lambda_{H_3O^+} - \lambda_{B \cdot (H_3O^+)_2}^M) \frac{[B \cdot (H_3O^+)_2]}{[B]_0} + \\ + (3\lambda_{H_3O^+} - \lambda_{B \cdot (H_3O^+)_3}^M) \frac{[B \cdot (H_3O^+)_3]}{[B]_0} + \dots \quad (3)$$

Из формулы (3) видно, что величина  $y$  может принимать любое значение, зависящее только от числа протонов, присоединяющихся к данному основанию, а также от молярных электропроводностей протонизованных форм.

Считая в первом приближении, что, при максимальном значении  $y$ , ДНБ и ТНБ присоединяют соответственно, 2 и 3 протона, из зависимости (3) можно вычислить молярные электропроводности

$$\lambda_{\text{B}(\text{H}_3\text{O}^+)_2}^{\text{M}} = 2\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} - \gamma_{\text{макс}} = 700 - 440 = 260$$

для ДНБ и

$$\lambda_{\text{B}(\text{H}_3\text{O}^+)_3}^{\text{M}} = 3\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} - \gamma_{\text{макс}} = 1050 - 640 = 410$$

для ТНБ

Для соответствующих эквивалентных электропроводностей получаются значения

$$\lambda_{\text{B} \cdot (\text{H}_3\text{O}^+)_2} = \frac{\lambda_{\text{B}(\text{H}_3\text{O}^+)_2}^{\text{M}}}{2} = 130$$

$$\lambda_{\text{B}(\text{H}_3\text{O}^+)_3} = \frac{\lambda_{\text{B}(\text{H}_3\text{O}^+)_3}^{\text{M}}}{3} = 137$$

Эти значения мало различаются и близки к значению  $\lambda_{\text{B} \cdot \text{H}_3\text{O}^+}$  для комплекса протона с нитробензолом

$$\lambda_{\text{B} \cdot \text{H}_3\text{O}^+} = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} - \gamma_{\text{макс.}} = 115$$

К тому же нет гарантии, что  $\gamma_{\text{макс.}}$  для ДНБ и ТНБ в точности равна разности  $n\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} - \lambda_{\text{B} \cdot (\text{H}_3\text{O}^+)_n}$ , так как в области концентрации серной кислоты 65% (по весу) происходит резкий спад величины  $\gamma$ .

Следует особо отметить, что даже нитробензол не образует в данных условиях классической протонизованной формы  $\text{BH}^+$ . (Спектрофотометрическое значение  $\text{pK}_{\text{a}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2) = -11,38^8$  по  $\text{H}_0$  шкале<sup>6</sup>).

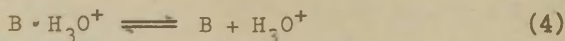
Следовательно, из приведенных данных по дифференциальной электропроводности можно с большой достоверностью заключить, что к молекуле НБ присоединяется один протон, к молекуле ДНБ два протона и к молекуле ТНБ — три протона. При этом средние степени протонизации могут в последних двух случаях оказаться несколько ниже двух и трех, соответственно.

Представляет значительный интерес попытаться количественно описать полученные зависимости значений  $\gamma$  от концентрации серной кислоты.

В принципе можно использовать нитробензол для моде-

лирования кондуктометрического поведения ди- и тринитро-бензола.

Действительно, равновесие



характеризуются константой диссоциации:

$$K_{\beta} = \frac{[\text{В}] h_{\beta}}{[\text{В} \cdot \text{H}_3\text{O}^+]} \quad (5)$$

Через  $h_{\beta}$  обозначена кислотность среды, применимая для реакций комплексообразования нитрогруппы с протоном. Для НБ по формуле (2) можно получить отношение

$$\frac{[\text{В}]}{[\text{В} \cdot \text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{\Delta\lambda - y}{y} \quad (6)$$

где  $\Delta\lambda = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} - \lambda_{\text{В} \cdot \text{H}_3\text{O}^+} = y_{\text{макс.}} = 235$ . При известном значении  $K_{\beta}$ , это позволяет построить шкалу  $h_{\beta}$  для нитро-соединений, исходя из данных для НБ. Следует особо отметить, что кондуктометрическое поведение НБ возможно описать простой функцией от концентрации ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и активности воды.

На рис. 2 величины

$$\lg \frac{(\Delta\lambda - y) [\text{H}_3\text{O}^+]}{y} = \lg \frac{[\text{В}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{В} \cdot \text{H}_3\text{O}^+]}$$

для нитробензола в водных растворах серной кислоты (от 3,53 до 42,1% по весу) отложены относительно логарифма активности воды<sup>10</sup>. В качестве величин  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  приняты значения, вычисленные исходя из спектров комбинационного рассеяния<sup>11,12</sup>. Полученный методом наименьших квадратов наклон этой зависимости  $t = 1,91 \pm 0,26$  (с достоверностью 0,95 по Стьюденту ( $n = 8$ )), не различим от 2. Отрезок ординаты (экстраполированное к  $\lg a_{\text{H}_2\text{O}} = 0$  значение  $[\text{В}][\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{В} \cdot \text{H}_3\text{O}^+]$ ) равен величине  $pK_{\beta} = -0,38 \pm 0,02$  ( $r = 0,992$ ,  $s = 0,025$ ).

Следовательно, для исследованного промежутка концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (от 3,5 до 42% по весу) в качестве величин  $h_{\beta}$

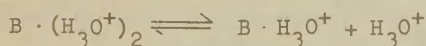
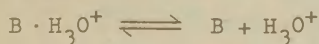


можно использовать значения отношения  $[H_3O^+]/a_{H_2O}^2$ .

Указанной величине  $h_p$  может быть дана простая интерпретация, исходя из следующей схемы:



Независимо от того, насколько правомочной окажется такая трактовка, величину  $h_p = -\lg h_p$  можно рассматривать в качестве одной из функций кислотностей, описывающей равновесие комплексобразования с гидратированным протоном. Вопрос о ее применимости к другим оксониевым основаниям, наряду с нитросоединениями, требует отдельного обсуждения. В случае ДНБ равновесия



описываются следующими константами диссоциации

$$K_{1p}^{ДНБ} = \frac{[B] h_p}{[B \cdot H_3O^+]} = \frac{[B][H_3O^+]}{[B \cdot H_3O^+] a_{H_2O}^2} \quad (7)$$

$$K_{2p}^{ДНБ} = \frac{[B \cdot H_3O^+] h_p}{[B \cdot (H_3O^+)_2]} = \frac{[B \cdot H_3O^+][H_3O^+]}{[B \cdot (H_3O^+)_2] a_{H_2O}^2} \quad (8)$$

Выражение (3) для ДНБ упрощается и имеет вид:

$$y = \Delta \lambda_1 \frac{[B \cdot H_3O^+]}{[B]_0} + \Delta \lambda_2 \frac{[B \cdot (H_3O^+)_2]}{[B]_0} \quad (9)$$

$$\text{Для ДНБ } \Delta \lambda_1 = \lambda_{H_3O^+} - \lambda_{B \cdot H_3O^+} = 350 - 90 = 260$$

$$\Delta \lambda_2 = 2\lambda_{H_3O^+} - \lambda_{B \cdot (H_3O^+)_2} = 700 - 160 = 540$$

В качестве значений  $\lambda_{B \cdot H_3O^+}$  и  $\lambda_{B \cdot (H_3O^+)_2}$  для ДНБ и значений  $\lambda_{B \cdot H_3O^+}$ ,  $\lambda_{B \cdot (H_3O^+)_2}$  и  $\lambda_{B \cdot (H_3O^+)_3}$  для ТНБ примем расчетные величины, полученные исходя установленной нами эмпирической зависимости подвижности ионов типа  $B \cdot H_3O^+$  от молекулярных размеров  $B$ .

Допуская существование в растворе только форм  $B$ ,  $B \cdot H_3O^+$ , и  $B \cdot (H_3O^+)_2$ , из уравнений (7-9) можно вывести следующее урав-

нение для отыскания значений  $K_1^{\text{ДНБ}}$  и  $K_2^{\text{ДНБ}}$  :

$$\frac{(\Delta \lambda_I - y) a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{y [\text{H}_3\text{O}^+]} = - \frac{(\Delta \lambda_2 - y) [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_2^{\text{ДНБ}} y a_{\text{H}_2\text{O}}^2} + K_1^{\text{ДНБ}} \quad (10)$$

Обработка уравнения (10) методом наименьших квадратов дает:

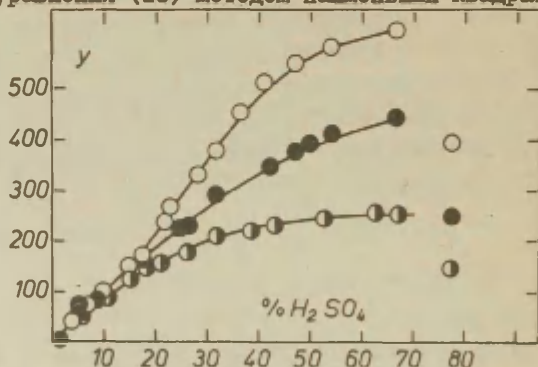


Рис. 1. Величина  $y$  для нитрозамещенных бензола в водных растворах серной кислоты

- - нитробензол
- - 1,3-динитробензол
- ◐ - 1,3,5-тринитробензол

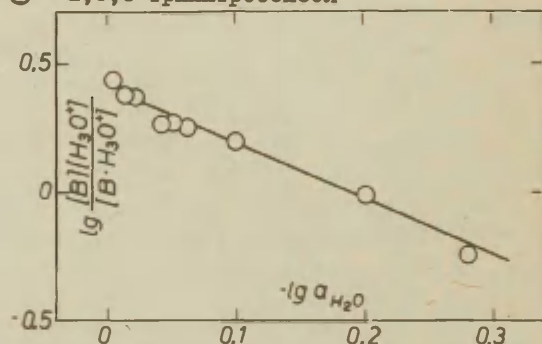


Рис. 2. Зависимость логарифма отношения  $\lg \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}]}{[\text{B} \cdot \text{H}_3\text{O}^+]}$  от логарифма активности воды в растворе для НБ.

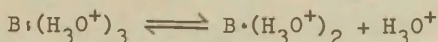
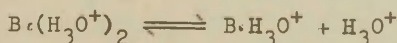
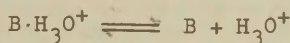
$$pK_{1\beta}^{\text{ДНБ}} = -0,43 \pm 0,06$$

$$pK_{2\beta}^{\text{ДНБ}} = -1,50 \pm 0,05$$

$$r = 0,991$$

$$s = 0,640$$

Для ТНБ учтем следующие равновесия:



с константами диссоциации (принимая  $h_{\beta} = [H_3O^+]/a_{H_2O}^2$ )

$$K_{1\beta}^{\text{ТНБ}} = \frac{[B] h_{\beta}}{[B \cdot H_3O^+]} = \frac{[B] [H_3O^+]}{[B \cdot H_3O^+] a_{H_2O}^2} \quad (II)$$

$$K_{2\beta}^{\text{ТНБ}} = \frac{[B \cdot H_3O^+] h_{\beta}}{[B \cdot (H_3O^+)_2]} = \frac{[B \cdot H_3O^+] [H_3O^+]}{[B \cdot (H_3O^+)_2] a_{H_2O}^2} \quad (I2)$$

$$K_{3\beta}^{\text{ТНБ}} = \frac{[B \cdot (H_3O^+)_2] h_{\beta}}{[B \cdot (H_3O^+)_3]} = \frac{[B \cdot (H_3O^+)_2] [H_3O^+]}{[B \cdot (H_3O^+)_3] a_{H_2O}^2} \quad (I3)$$

Выражение (3) имеет для ТНБ вид

$$y = \Delta \lambda_1 \frac{[B \cdot H_3O^+]}{[B]_0} + \Delta \lambda_2 \frac{[B \cdot (H_3O^+)_2]}{[B]_0} + \Delta \lambda_3 \frac{[B \cdot (H_3O^+)_3]}{[B]_0} \quad (14)$$

Для ТНБ имеем следующие расчетные (см. выше) значения:

$$\Delta \lambda_1 = \lambda_{H_3O^+} - \lambda_{B \cdot H_3O^+}^M = 350 - 80 = 270$$

$$\Delta \lambda_2 = 2\lambda_{H_3O^+} - \lambda_{B \cdot (H_3O^+)_2}^M = 700 - 130 = 570$$

$$\Delta \lambda_3 = 3\lambda_{H_3O^+} - \lambda_{B \cdot (H_3O^+)_3}^M = 1050 - 150 = 900$$

Подставляя выражения (II-I3) в уравнение (I4) и учитывая баланс массы

$$[B]_0 = [B] + [B \cdot H_3O^+] + [B (H_3O^+)_2] + [B (H_3O^+)_3]$$

можно получить уравнение, удобное для нахождения индивидуальных констант  $K_{1\beta}^{ТНБ}$ ,  $K_{2\beta}^{ТНБ}$  и  $K_{3\beta}^{ТНБ}$ .

$$\frac{y a_{H_2O}^2}{(\Delta \lambda_{1-y}) [H_3O^+]} = \frac{1}{(\Delta \lambda_{3-y}) [H_3O^+]^2} + \frac{(\Delta \lambda_{1-y}) a_{H_2O}^2}{1} \frac{1}{K_{1\beta} K_{2\beta}} + \frac{1}{(\Delta \lambda_{1-y}) a_{H_2O}^4} \frac{1}{K_{1\beta} K_{2\beta} K_{3\beta}} \quad (15)$$

Методом наименьших квадратов получено (используя данные до концентрации 54,1% (по весу) серной кислоты):

$$pK_{1\beta}^{ТНБ} = -0,52 \pm 0,04$$

$$pK_{2\beta}^{ТНБ} = -1,50 \pm 0,03$$

$$pK_{3\beta}^{ТНБ} = -2,93 \pm 0,11$$

$$r = 0,981 \quad s = 0,187$$

Считая присоединение протонов к нитрогруппам в нитрозамещенных бензола независимым от структуры соединения процессом, статистически поправленные  $pK_{\beta}$  для них должны быть равными друг другу. Исходя из значений  $pK_{1\beta}$ , статистически поправленные

$$pK_{\beta}^D = pK_{1\beta}^{ДНБ} - \lg 2 = -0,43 - 0,30 = -0,73 \pm 0,06$$

для ДНБ и

$$pK_{\beta}^T = pK_{1\beta}^{ТНБ} - \lg 3 = -0,52 - 0,48 = -1,00 \pm 0,04$$

для ТНБ в пределах ошибки значительно отличаются друг от друга, а также от  $pK_{\beta} = -0,38 \pm 0,06$  для нитробензола. Регулярный спад значений  $pK_{\beta}$  при переходе от монозамещенного к тризамещенному соединению может быть объяснен эффектом введения заместителей.

В пределах погрешности этот эффект аддитивен:

$$\rho K_{\beta}^D - \rho K_{\beta} = -0,35 \pm 0,12 \text{ и } \rho K_{\beta}^T - \rho K_{\beta}^D = -0,27 \pm 0,10.$$

Можно предположить, что величины  $\rho K_{\beta}$  для замещенных нитробензолов описываются уравнением Гаммета Тафта:

$$\rho K_{\beta} = \rho K_{\beta}^0 + \rho^{\circ} \sum \sigma^{\circ}$$

Принимая для  $M-\text{NO}_2$  значение  $\sigma^{\circ} = 0,70^{13}$ , мы имеем:

$\rho K^0$	$\rho^{\circ}$	$\rho$	$r$
$-0,40 \pm 0,03$	$-0,44 \pm 0,02$	$0,03$	$0,995$

При расчете  $\rho K_2^{\text{ДНБ}}$ , а также  $\rho K_2^{\text{ТНБ}}$  и  $\rho K_3^{\text{ТНБ}}$ , следует учесть также электростатические составляющие, как это описано в <sup>14</sup>.

С учетом только статистической поправки, для ДНБ следует ожидать, что

$$\rho K_{2\beta}^{\text{ДНБ}} = \rho K_{\beta}^{\text{ДНБ}} - \lg 2 = -0,73 - 0,30 = -1,03 \pm 0,06$$

Аналогичным образом, для ТНБ должны выполняться равенства:

$$\rho K_{2\beta}^{\text{ТНБ}} = \rho K_{\beta}^{\text{ТНБ}} = -1,00 \pm 0,04$$

$$\rho K_{3\beta}^{\text{ТНБ}} = \rho K_{\beta}^{\text{ТНБ}} - \lg 3 = -1,00 - 0,48 = -1,48 \pm 0,04$$

Как видно, эти величины вполне заметно (особенно  $\rho K_{3\beta}^{\text{ТНБ}}$ ) отличаются от соответствующих экспериментальных значений.

Эти различия могут быть отнесены за счет как электростатического составляющего, так и изменения величины  $\sigma^{\circ}$  для  $M-\text{NO}_2$ , вследствие присоединения к нему  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Электростатическое взаимодействие  $\Delta F_{e1}$  между двумя ионами  $\text{H}_3\text{O}^+$ , присоединенными к двум нитрогруппам ДНБ бензола и в ТНБ, может быть вычислено согласно уравнению <sup>14</sup>:

$$\Delta F_{e1} = \frac{331}{\epsilon r}$$

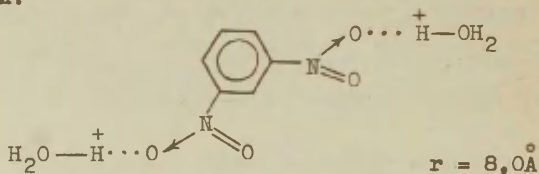


где  $r$  — расстояние между центрами положительных зарядов соответствующий вклад  $\Delta pK_{\beta_{el}}$  в величину  $pK_{\beta}$  равен

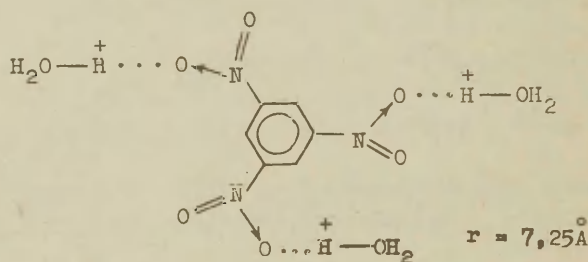
$$\Delta pK_{\beta_{el}} = \frac{331}{2,3RT\epsilon r} \quad (I6)$$

Значение  $\Delta pK_{\beta_{el}}$  можно вычислить, подставляя в (I6) макроскопическое значение  $\epsilon = 78$  для  $H_2O$  при  $25^\circ$  и оценивая расстояния  $r$  их' моделей соответствующих комплексов<sup>I4</sup>.

Значения электростатических вкладов  $\Delta pK_{\beta_{el}}$  в величинах  $pK_{\beta}^{ДНБ}$  и  $pK_{\beta}^{ТНБ}$  вычислялись исходя из следующей модели размещения зарядов в ассоциатах ДНБ и ТНБ с двумя протонами:



Для ассоциата ТНБ тремя протонами принималась модель:



При этом число электростатических взаимодействий в последнем случае равно трем. С учетом этого, вычисленные значения  $\Delta pK_{\beta_{el}}$  имеют для ДНБ и ТНБ значения, приведенные в таблице 2. Там же приведены значения разностей  $pK_{\beta} - \Delta pK_{\beta_{el}}$ . В случае отсутствия других влияний, кроме учитываемых введением статистических и электростати-

ческих поправок, значения этих разностей должны равняться постоянной величине, численно равной  $pK_\beta$  для нитробензола. Выше уже было отмечено, что величины  $pK_{T\beta}$  для НБ, ДНБ и ТНБ отличаются друг от друга, благодаря наличию эффекта заместителей, предположительно описываемого уравнением Гаммета-Тафта. Данные из последнего столбца таблицы свидетельствуют в пользу того, что комплексообразование нитрогрупп с  $H_3O^+$  оказывает, по-видимому, дополнительное влияние на их эффективные  $\sigma_M^\circ$ -значения. Вычисленное из величины  $(pK_{T\beta}^{ДНБ} - \Delta pK_{\beta el})$  значение  $\sigma_{NO_2 \cdot H_3O^+}^\circ$  имеет значение 0,88. С учетом этой величины, точки для значений  $pK_{T\beta}^{ТНБ}$  и  $pK_{T\beta}^{ДНБ}$  ложатся на единую прямую, описывающей зависимость  $(pK_{i\beta} - \Delta pK_{\beta el})$  от  $\sigma^\circ$  (см. рис. 3). Однако

Таблица 2.

Значения статистически поправленных  $pK_\beta$ , соответствующих вычисленным  $\Delta pK_{\beta el}$  и разностей  $(pK_{i\beta} - \Delta pK_{\beta el})$  для 1,3-динитробензола и 1,3,5-тринитробензола.

комплекс	$pK_{i\beta}$	$\Delta pK_{\beta el}$	$pK_{i\beta} - \Delta pK_{\beta el}$
$C_6H_5NO_2 \cdot H_3O^+$	$-0,38 \pm 0,02$	0,00	$-0,38 \pm 0,02$
$C_6H_4(NO_2)_2 \cdot H_3O^+$	$-0,73 \pm 0,06$	0,00	$-0,73 \pm 0,06$
$C_6H_4(NO_2)_2 \cdot 2H_3O^+$	$-1,20 \pm 0,05$	-0,38	$-0,82 \pm 0,05$
$C_6H_3(NO_3)_3 \cdot H_3O^+$	$-1,00 \pm 0,04$	0,00	$-1,00 \pm 0,04$
$C_6H_3(NO_3)_3 \cdot 2H_3O^+$	$-1,43 \pm 0,03$	-0,38	$-1,05 \pm 0,03$
$C_6H_3(NO_3)_3 \cdot 3H_3O^+$	$-2,45 \pm 0,11$	-1,26	$-1,19 \pm 0,03$

следует учесть, что рассматриваемый эффект изменения значения  $\sigma_M^\circ$  нитрогруппы, в результате ее комплексообразования с  $H_3O^+$ , практически не выходит за пределы неопределенности значений  $(pK_{i\beta} - \Delta pK_{\beta el})$ .

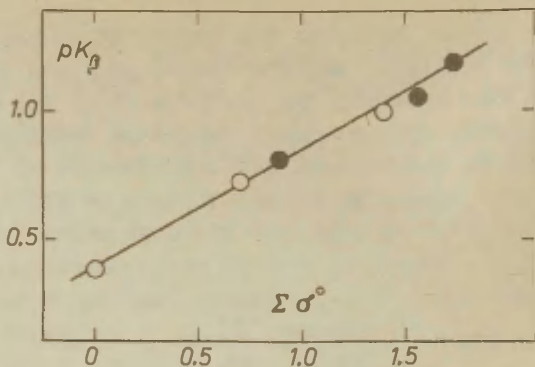


Рис. 3. Зависимость типа Гаммета-Тафта для основностей ( $pK_b$ ) замещенных нитробензола

● - точки, учитывающие  $\sigma^\circ_{NO_2 \cdot H_3O^+} = 0,88$

Полученные выше результаты свидетельствуют в пользу обоснованности и необходимости введения электростатических поправок, учитывающих взаимодействие ионов водорода, входящих в состав комплексов со слабыми основаниями.

### Л и т е р а т у р а

1. Ю.Л.Халдна, В.А.Пальм, ДАН СССР, 135, 667 (1960)
2. Ю.Л.Халдна, Х.И.Куура, Реакц. способн.орг. соедин., 3, №1(7), 199 (1966)
3. Ю.Л.Халдна, Х.И.Куура, 3, №2(8), 187 (1966)
4. Ю.Л.Халдна, Х.И.Куура, Реакц. способн. орг. соедин., 3, №4(10), 91 (1966)
5. Ю.Л.Халдна, Х.И.Куура, Реакц. способн. орг. соедин., 3, №4(10), 110 (1966)
6. C.D.Johnson, A.R.Katritzky, S.A.Shapiro, J. Amer. Chem. Soc., 91, 6654 (1969)
7. Справочник химика, т.III, "Химия, М.-Л.", 1964, стр. 711
8. R.Pollet. Ind. Chem. Belge, 32, 32 (1967)

9. М.М.Карелсон, Ю.Л.Халдна, В.А.Пальм, Реакц. способн. орг. соедин., 10, №1(35), 223 (1973)
10. Справочник химика, т. III, "Химия", М.-Л., 1964, стр.333
11. H.Chen, D.E.Irish, J. Phys. Chem., 75, 2672 (1971)
12. Н.Т.Зарахани, Н.Б.Либрович, М.И.Винник, Ж. физ. хим., 45, 1733 (1971)
13. В.А.Пальм, Основы количественной теории органических реакций, "Химия", Лен. 1967, стр. 150
14. В.А.Пальм, В.М.Нуммерт, Т.О.Пюсса, М.М.Карелсон, И.А.Коппель, Реакц. способн. орг. соедин., 10, №1(35) (1973)
15. J.Trotter, Tetrahedron, 8, 13 (1960)
16. Дж.Пиментел, О.Мак-Клеллан, Водородная связь, "Мир", М., 1964, стр. 232

Investigation of Complexing of Nitrosubstituted Benzenes with Proton in Aqueous Solutions of Sulfuric Acid by Differential Conductometry

M.M. Karelson, V.A. Palm, U.L. Haldna

Chemistry Department, Tartu State University, Tartu, Estonian S.S.R., U.S.S.R.

Received February 20, 1973

S u m m a r y

The differential conductivity changes caused by small amounts of nitrobenzene (NB), 1,3-dinitrobenzene (DNB) and 1,3,5 - trinitrobenzene (TNB) added to the aqueous solutions of sulfuric acid (up to 65 per cent by weight) have been measured (see Table 1 in the Russian text). It is shown that in concentrated solutions of  $H_2SO_4$  NB, DNB and TNB form complexes with one, two, and three protons, respectively (see Fig. 1).

The complexing of the proton with the nitro group is related to the acidity function  $H_p = (-\lg [H_3O^+]) + 21\lg a_{H_2O}$ , where  $[H_3O^+]$  is proton concentration determined by Raman

spectrometry and  $a_{H_2O}$  - thermodynamic activity of water (see Fig. 2). The statistically corrected dissociation constants were obtained as follows:

$$\text{for NB} \quad pK_{1\beta} = -0.38 \pm 0.02.$$

$$\text{for DNB} \quad pK_{1\beta} = -0.73 \pm 0.06.$$

$$pK_{2\beta} = -1.20 \pm 0.05.$$

$$\text{for TNB} \quad pK_{1\beta} = -1.00 \pm 0.04.$$

$$pK_{2\beta} = -1.43 \pm 0.03.$$

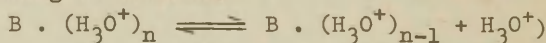
$$pK_{3\beta} = -2.45 \pm 0.11.$$

The dependence of  $pK_{1\beta}$  on the total number of nitro groups is additive. The applicability of Hammett-Taft equation is assumed:

$$pK_{\beta} = (-0.40 \pm 0.03) - (0.44 \pm 0.02) \sigma^o$$

$$r=0.995 \quad s=0.03$$

To explain the  $pK_{2\beta}$  and  $pK_{3\beta}$  values for DNB and TNB one shall take into account the electrostatic interaction between positive charges at complexes of two or three protons as designed elsewhere<sup>14</sup> (for the location of charges see schemes in the Russian text). The respective corrections were introduced using Eq. (16). The statistically and electrostatically corrected  $pK_{\beta}$  ( $K_{\beta}$  is dissociation constant of respective complex, according to the scheme



values are represented in the last column of Table 2. These quantities are linearly correlated with  $\sigma^o$  constants if  $\sigma^o = 0.88$  is used for the  $m\text{-NO}_2 \cdot H_3O^+$  group (see Fig. 3).



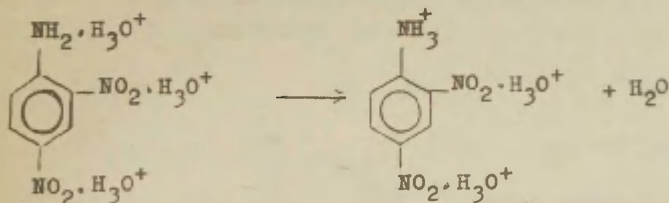
ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
ГАММЕТОВСКОГО ИНДИКАТОРА 2,4-ДИНИТРОАНИЛИНА

М.М.Карелсон, В.А.Пальм, Ю.Л.Халдна

Тартуский государственный университет, лаборатория  
химической кинетики и катализа, г. Тарту, Эст.ССР.

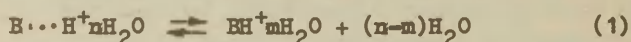
Поступило 20 февраля 1973 г.

Методом дифференциальной кондуктометрии исследовано поведение 2,4-динитроанилина в водных растворах серной кислоты. Установлено, что малые добавки этого гамметовского индикатора оказывают такое же влияние на электропроводность системы вода – серная кислота, как и соответствующие добавки 1,3,5-тринитробензола. Из этого факта сделан вывод о том, что в интервале концентрации серной кислоты, где 2,4-динитроанилин используется в качестве индикатора для измерения  $H_0$ , его протонизация, наблюдаемая по спектру поглощения раствора, сводится к сдвигу равновесия



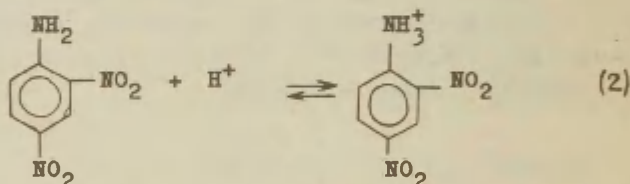
вправо. Следовательно, ковалентное присоединение протона к данному гамметовскому индикатору не описывается брэнстедовской схемой кислотно-основного равновесия, а представляет собой равновесие между комплексом основания с  $\text{H}_3\text{O}^+$  и полностью протонированной формой этого основания.

Физический смысл функции кислотности Гаммета  $H_0^{1,2}$  рассматривался во многих работах<sup>2-16</sup>. При обсуждении этой проблемы высказывалась точка зрения<sup>15,16</sup>, согласно которой в водных растворах, содержащих более 25%  $H_2SO_4$  (или 15-20%  $HClO_4$  по массе), спектрофотометрически наблюдаемое протонирование соответствующих индикаторов (первичных ароматических аминов) описывается схемой

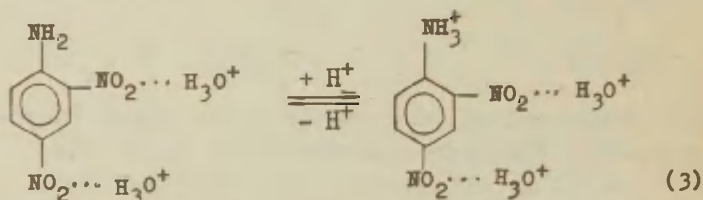


и поэтому функция кислотности  $H_0$  в этих сильнокислых средах является лишь некоторой функцией от активности воды<sup>16</sup>. С этой же точки зрения обсуждено определенное отклонение от аддитивных значений  $pK_a$  гамметовских индикаторов с  $pK_a < -3$ <sup>17</sup>.

В настоящей работе нами использована дифференциальная кондуктометрическая методика<sup>18,19</sup> в целях выяснения схемы протонирования одного из типичных гамметовских индикаторов (2,4-динитроанилина) в водных растворах серной кислоты при  $25,0 \pm 0,2$  °C. Действительно, если спектрофотометрически наблюдаемое протонирование этого индикатора (B) описывается схемой:



или схемой\*:



\* Здесь и ниже специфическая гидратация ионов  $H_3O^+$  и  $BH^+$  не указана.

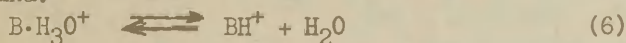
то следует ожидать, что в интервале концентраций серной кислоты, где равновесие (2) (или (3)) смещается вправо, должно наблюдаться заметный рост величины <sup>18,19</sup>

$$\gamma = \frac{1}{[B]_0} (\kappa_1 - \kappa_2) \quad (4)$$

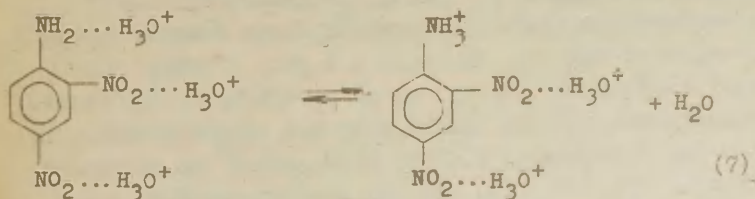
где  $[B]_0$  — стехиометрическая концентрация индикатора В,  $\kappa_1$  и  $\kappa_2$  — значения удельной электропроводности раствора серной кислоты до ( $\kappa_1$ ) и после ( $\kappa_2$ ) добавления к раствору небольшого количества индикатора В (при вычислении  $\kappa_1$  учитывается эффект разбавления раствора добавкой В <sup>18,19</sup>). Это вытекает из того, что присоединение хорошо проводящегося ток гидратированного протона к молекуле В приводит к уменьшению  $\kappa_2$ , поскольку эквивалентная электропроводность  $BH^+$  меньше, чем у гидратированного протона:

$$\Delta\lambda = \lambda_{H^+ \cdot xH_2O} - \lambda_{BH^+} > 0 \quad (5)$$

С другой стороны возможно, что наблюдаемые изменения в электронном спектре поглощения индикатора обусловлены равновесием типа:

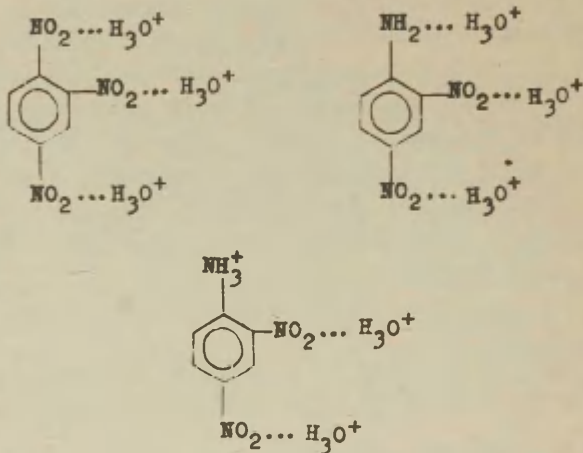


С учетом результатов исследования комплексообразования нитро-, динитро- и тринитробензола с гидратированными протонами, <sup>20</sup> соответствующая схема должна выглядеть следующим образом



Согласно этой схеме, не следует ожидать резких изменений в значениях  $\gamma$ , так как изображенный процесс не связан с уменьшением концентрации свободных гидратированных протонов, обладающих высоким значением эквивалентной электропроводности <sup>21</sup>.

Кроме того, если поведение 2,4-динитроанилина в водной серной кислоте описывается уравнением (7), то получаемая для него зависимость  $y$  (4) от концентрации серной кислоты может оказаться близкой к аналогичной зависимости для 1,2,4-тринитробензола, поскольку в дифференциальной кондуктометрии вряд ли различимы следующие частицы:



В табл. I приведены значения  $y$  (4) для 2,4-динитроанилина, в зависимости от концентрации серной кислоты. На рис. I эти значения  $y$  (из табл. I) сопоставлены со соответствующими значениями  $y$  для 1,3,5-тринитробензола<sup>20</sup> (из-за отсутствия в нашем распоряжении более близкой модели — 1,2,4-тринитробензола). Из табл. I к рис. I видно, что в интервале концентрации  $H_2SO_4$  от 55 до 65%  $H_2SO_4$  (по массе),<sup>4</sup> где спектрофотометрически наблюдается его протонирование, никакого скачка в значениях  $y$  (4) не наблюдается. Это исключает применимость схем (2) и (3) для описания спектрофотометрически наблюдаемой протонизации 2,4-динитроанилина. Хорошее совпадение значений  $y$  (4) для 2-4-динитроанилина и 1,3,5-тринитробензола (см. рис. I) говорит в пользу того, что

Таблица I  
Значения  $y$  (4) для 2,4-динитроанилина в вод-  
ных растворах серной кислоты\*

$\% \text{H}_2\text{SO}_4$ по массе	$y \cdot 10^3$	$\% \text{H}_2\text{SO}_4$ по массе	$y \cdot 10^3$
14,72	$143 \pm 10$	55,83	$597 \pm 4$
26,99	$307 \pm 7$	60,00	$610 \pm 2$
32,85	$405 \pm 3$	62,75	$621 \pm 4$
38,21	$468 \pm 5$	65,40	$638 \pm 3$
40,00	$497 \pm 5$	72,50	$498 \pm 10$
49,90	$585 \pm 4$	84,74	$8,2 \pm 7,5$

\* Приведены среднеквадратичные ошибки при двух степенях свободы.

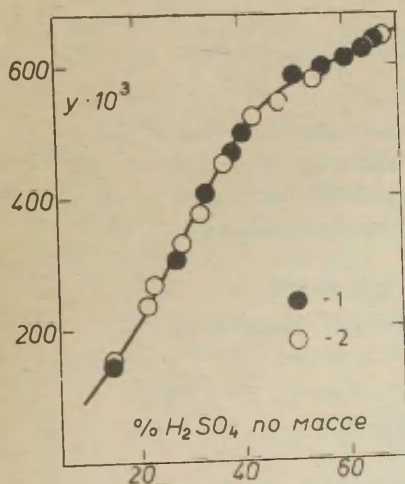


Рис. I. Значения  $y$  (4)  
для 2,4-динитроани-  
лина (1) и 1,3,5-  
-тринитробензола (2)  
в зависимости от  
концентрации серной  
кислоты.



наблюдаемое по электронным спектрам поглощения протонирование 2,4-динитроанилина идет по схеме (7). Это подтверждает применимость схемы (6) для описания спектрально наблюдаемого процесса протонирования индикаторов, используемых при построении функции кислотности  $H_0$  для высоко-кислых сред.

### Экспериментальная часть

2,4-Динитроанилин синтезировался нами и имел после перекристаллизации из этанола т.пл.  $176^{\circ}\text{C}$ .

Растворы серной кислоты готовились весовым методом из концентрированной серной кислоты ("о.ч.") и бидистиллята. Концентрации серной кислоты определялись весовым титрованием по  $\text{HgO}$ <sup>22</sup>. Используемая аппаратура и методика работы описаны в работе<sup>19</sup>. Ввиду небольшой растворимости 2,4-динитроанилина, в разбавленных растворах серной кислоты его стехиометрическая концентрация в растворе определялась спектрофотометрически после окончания кондуктометрического эксперимента. Входящая в (4) разность  $\mathcal{K}_1 - \mathcal{K}_2$  вычислялась по уравнению<sup>18,19</sup>

$$\mathcal{K}_1 - \mathcal{K}_2 = \frac{k}{R_0 + \Delta R} - \frac{k}{R_x} \quad (8)$$

где  $k$  - константа кондуктометрической ячейки ( $\text{см}^{-1}$ ),  $R_0$  и  $R_x$  - сопротивления электролита до ( $R_0$ ) и после ( $R_x$ ) добавления 2,4-динитроанилина,  $\Delta R$  - поправка к  $R_0$ , учитывающая эффект разбавления раствора добавкой В<sup>18,19</sup>.

### Л и т е р а т у р а.

1. L. P. Hammett, A. J. Deyrup, J. Am. Chem. Soc., 54, 2721 (1932).
2. M. A. Paul, F. A. Long, Chem. Rev. 1, 57 (1957).
3. Л. Гаммет, Основы физической органической химии, "Мир", Москва, 345 (1972).
4. М. И. Винник, Успехи химии 35, 1922 (1966).
5. Н. Б. Либрович, Физический смысл  $H_0$ , Канд. диссертация, Московский физико-технический институт, Москва (1967).
6. H. C. DeNo, Survey of Progress in Chemistry, Academic Press,

- N.Y., 2, 155 (1964).
7. M. Liler, Reaction Mechanisms in Sulphuric Acid, Academic Press, London, New York, 52 (1971).
  8. C.H. Rochester, Acidity Functions, Academic Press, London, N.Y., (1970).
  9. R.W. Taft, Jr. J. Am. Chem. Soc., 82, 2965 (1960).
  10. E.M. Arnett, G.W. Mach, J. Am. Chem. Soc. 86, 2671 (1964).
  11. E.M. Arnett, G.W. Mach, J. Am. Chem. Soc., 88, 1177 (1966).
  12. R.P. Bell The Proton in Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, N.Y. (1959).
  13. R.H. Boyd in Solute Solvent Interactions, Eds. J.F. Coetzee and C.D. Ritchie; Marcel Dekker, N.Y., 98-218 (1969).
  14. J.F. Bunnett, P.P. Olsen, Can. J. Chem., 44, 1899 (1966).
  15. Ю.Л. Халдна, Реакц. способн. орг. соедин., 5, №2(16), 489 (1968)
  16. Ю.Л. Халдна, Т.К. Родима, Реакц. способн. орг. соедин., 3, №2(8), 169 (1966)
  17. Ю.Л. Халдна, В.А. Пальм, Реакц. способн. орг. соедин., 5, №4(18), 965 (1968)
  18. Ю.Л. Халдна, В.А. Пальм, ДАН СССР, 135, 667 (1960)
  19. Ю.Л. Халдна, Х.И. Куура, Ж. физ. хим., 41, 2787 (1967)
  20. М.М. Карелсон, В.А. Пальм, Ю.Л. Халдна, Реакц. способн. орг. соедин., 10, №1(35), 367 (1973)
  21. Р. Робинсон, Р. Стокс, Растворы электролитов, ИЛ, М., 1963
  22. К. Бабо, И.В. Пятницкий, Количественный анализ, Изд. хим. лит., М., 1956, стр. 490

Differential-Conductometric Investigation  
of Hammett Indicator 2,4-Dinitroaniline

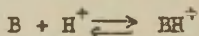
M. Kareison, V. Palm, Ü. Haldna

Chemistry Department, Tartu State  
University, Tartu, Estonian S.S.R.

Received February 20, 1973

S u m m a r y

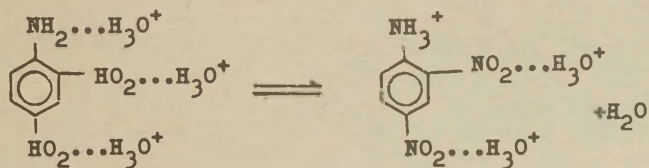
The experiment we report in this paper helps to elucidate the nature of the protonation of 2,4-dinitroaniline in aqueous sulphuric acid. The differential conductometric method has been used to estimate the effect, caused by small amounts of 2,4-dinitroaniline on the electrical conductivity of aqueous sulphuric acid solutions (14-65 per cent sulphuric acid). The  $\gamma$  (defined by eq.(4) ) values obtained are listed in Table 1. It is clear from Fig. 1 (see the Russian text) that it makes no difference whether 2,4 dinitroaniline or 1,3,5- trinitrobenzene (results for this compound reported in 20) has been added to the acid solution studied. This result may appear surprising, since the protonation of 2,4 dinitroaniline followed spectrophotometrically is usually taken for an addition of a proton to the base



which must lead to some extra decrease in the electrical conductivity of solutions studied because  $\lambda_{BH^+} < \lambda_{H^+}$ .

Experiment has shown that from point of view of conductivity unionized (B) and ionized ( $BH^+$ ) forms of 2,4-dinitroaniline followed spectrophotometrically are both equal to 1,3,5 - trinitrobenzene which is unionized but forms complexes with hydrated protons in acid solutions used. Consequently, the

protonation of 2,4-dinitroaniline should be regarded as an equilibrium according to the following scheme (the specific hydration is ignored):



which results in no measurable effect in conductivity.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Том X. Вып. I(35)

Апрель 1973

На русском и английском языках  
Тартуский государственный университет  
ЭССР, г. Тарту, ул. Кликооли, 18

Ответственный редактор В.А. Паяльм

---

Слано в печать 15/У 1973 г. Бумага для множительных аппаратов, 30x42. 1/4. Печ. листов 20,75 (условных 19,30).

Учетно-издат. листов 15,20. Тираж 800 экз.

МВ 04262. Зак. № 552

Ротапринт ТГУ. ЭССР, г. Тарту, ул. Пяльсопи, 14

Цена 1 руб.



Цена I руб.